

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/EP05/000274

International filing date: 13 January 2005 (13.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 10 2004 006 144.0  
Filing date: 07 February 2004 (07.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 15 March 2005 (15.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 006 144.0  
Anmeldetag: 07. Februar 2004  
Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH,  
64293 Darmstadt/DE  
Bezeichnung: Formulierungshilfsmittel  
IPC: C 07 C, A 61 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. August 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Weber

Wehner

**Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung**

**64271 Darmstadt**

## **Formulierungshilfsmittel**

## Formulierungshilfsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Substanzen als Formulierungshilfsmittel zur Herstellung kosmetischer oder dermatologischer Zubereitungen, entsprechende neue Verbindungen und deren Herstellung.

Ein Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen Formulierungshilfsmittel ist beispielsweise die Kosmetik. Aufgabe pflegender Kosmetik ist es, nach Möglichkeit den Eindruck einer jugendlichen Haut zu erhalten. Prinzipiell stehen verschiedene Wege offen, um diesen Weg zu erreichen. So können bereits vorhandene Schädigungen der Haut, wie unregelmäßige Pigmentierung oder Faltenbildung, durch abdeckende Puder oder Cremes ausgeglichen werden. Ein anderer Ansatzpunkt ist, die Haut vor Umwelteinflüssen zu schützen, die zu einer dauerhaften Schädigung und damit Alterung der Haut führen. Die Idee ist also, vorbeugend einzutreten und dadurch den Alterungsprozess hinauszuzögern. Ein Beispiel sind hierfür die bereits erwähnten UV-Filter, welche durch Absorption bestimmter Wellenlängenbereiche eine Schädigung der Haut vermeiden oder zumindest vermindern. Während bei UV-Filtern das schädigende Ereignis, die UV-Strahlung, von der Haut abgeschirmt wird, versucht man bei einem weiteren Weg, die natürlichen Abwehr- bzw. Reparaturmechanismen der Haut gegen das schädigende Ereignis zu unterstützen. Schließlich verfolgt man als weiteren Ansatzpunkt die mit zunehmendem Alter sich abschwächenden Abwehrfunktionen der Haut gegen schädigende Einflüsse auszugleichen, indem Substanzen von außen zugeführt werden, die diese nachlassende Abwehr- bzw. Reparaturfunktion ersetzen können. Beispielsweise besitzt die Haut die Fähigkeit, Radikale, die durch äußere oder innere Stressfaktoren erzeugt werden, abzufangen. Diese Fähigkeit schwächt sich mit zunehmendem Alter ab, wodurch sich der Alterungsprozess mit zunehmendem Alter beschleunigt.

Hautschädigungen werden nicht nur durch Sonnenlicht verursacht, sondern auch durch andere äußere Einflüsse, wie Kälte oder Wärme.

Ferner unterliegt die Haut einer natürlichen Alterung, wodurch Falten entstehen und die Spannkraft der Haut nachlässt.

5 Es sind die verschiedensten Wirkstoffe, z.B. klassische wie UV-Filter und Antioxidantien oder moderne Wirkstoffe, die direkt in die biochemischen Prozesse in der Haut eingreifen, bekannt, die geeignet sind zur Prophylaxe, Behandlung oder Linderung der Symptome der oben beschriebenen Hautstresserscheinungen beizutragen.

10 Eine weitere Schwierigkeit bei der Herstellung von Kosmetika besteht jedoch darin, dass viele dieser Wirkstoffe, die in kosmetische Zubereitungen eingearbeitet werden sollen, oftmals nicht oder nur schlecht löslich sind, nicht stabil sind und in der Zubereitung geschädigt werden können oder in großen Mengen eingesetzt werden müssen bzw. die Stabilität der resultierenden Formulierungen verringern.

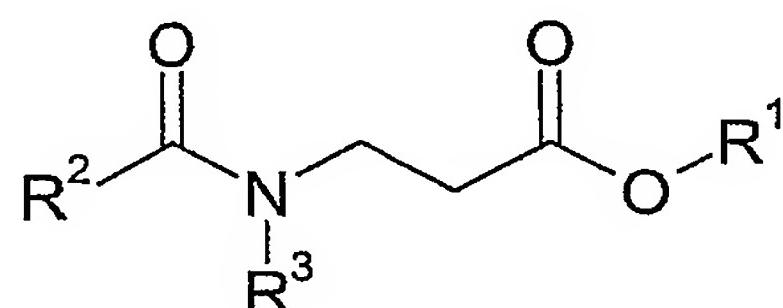
20 Die Schädigungen können beispielsweise durch eine Reaktion mit Luftsauerstoff oder durch die Absorption von UV-Strahlen verursacht werden. Die so geschädigten Moleküle können durch ihre Strukturänderung z.B. ihre Farbe ändern und/oder ihre Wirksamkeit verlieren.

Daher besteht Bedarf nach Hilfsstoffen, die in Kombination mit den jeweiligen Wirkstoffen geeignet sind, eines oder mehrere der genannten Probleme zu lösen.

30 Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Formulierungshilfsmittel zu Verfügung zu stellen, welches in kosmetische Zubereitungen eingearbeitet werden kann und in Kombination mit geeigneten Wirkstoffen deren Einarbeitung erleichtert und/oder deren Wirksamkeit und/oder deren Stabilität verbessert und/oder die Stabilität der resultierenden Formulierung erhöht.

Überraschend wird diese Aufgabe gelöst durch die Verwendung von bestimmten  $\beta$ -Alanin-Derivaten als Formulierungshilfsmittel zur Herstellung kosmetischer oder dermatologischer Zubereitungen.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung einer Verbindung der Formel I



5

wobei  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus

10

- geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkylgruppen,
  - geradkettigen oder verzweigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkenylgruppen,
  - geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Hydroxyalkylgruppen, wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, und/oder
  - C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkylgruppen und/oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkenylgruppen, wobei die Ringe jeweils auch durch -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Gruppen mit n = 1 bis 3 überbrückt sein können,
- als Formulierungshilfsmittel bei der Herstellung kosmetischer oder dermatologischer Zubereitungen.

15

20

Damit können in bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung die genannten Verbindungen als Lösungsvermittler, Penetrationsverbesserer und / oder Wirkungsverstärker dienen.

25

30

Ein Teil der Verbindungen gemäß Formel I mit Resten, wie oben definiert, bzw. strukturell ähnliche Verbindungen sind aus der Literatur bekannt:

- 3-(Acetyl-butyl-amino)-propionsäureethylester ist ein bekanntes Insektenabwehrmittel, das unter dem Handelsnamen IR3535® von der Firma Merck vertrieben wird.
- Die Eignung weiterer  $\beta$ -Alanin-Derivate als Insektenabwehrmittel wird in M. Klier, F. Kuhlow, J. Soc. Cos. Chem., 27, S.141-153 (1976) untersucht.

Dabei kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, wenn die als Insekten Repellent bekannte Verbindung 3-(Acetyl-butyl-amino)-propionsäure-ethylester von den Verbindungen der Formel I ausgenommen ist.

5 Es hat sich gezeigt, dass sich zur erfindungsgemäßen Verwendung solche Verbindungen besonders gut eignen, bei denen R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecan, n-Hecadecan, n-Octadecan, n-Eicosan, n-Docosan und n-Tetracosan, wobei R<sup>1</sup> vorzugsweise steht für 2-Ethyl-hexyl und/oder R<sup>3</sup> vorzugsweise steht für n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Decyl oder n-Dodecyl.

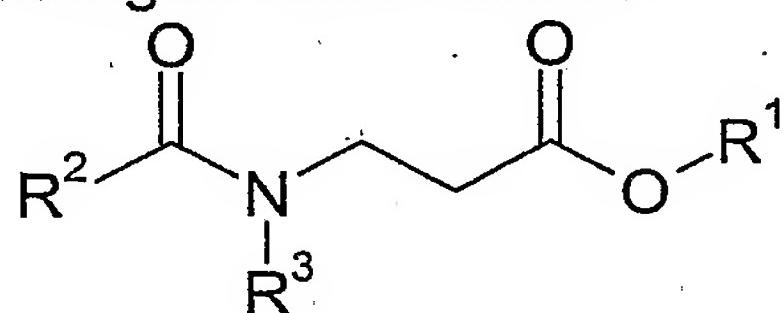
10  
15 Erfindungsgemäß bevorzugt werden dabei auch solche Verbindungen eingesetzt, bei denen R<sup>2</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe, welche die Elemente Methyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Pentyl, n-Heptyl, 1-Ethyl-pentyl, n-Nonyl, n-Undecyl enthält, wobei R<sup>2</sup> bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe, welche die Elemente Methyl, 1-Ethyl-pentyl, n-Nonyl und n-Undecyl enthält.

20 Im einzelnen haben sich die im folgenden aufgezählten Verbindungen als in besonderer Weise für die erfindungsgemäße Verwendung geeignet erwiesen:

- N-Acetyl-N-(2-Ethylhexyl)-3-aminopropansäureethylester,
- N-Acetyl-N-(Dodecyl)-3-aminopropansäureethylester,
- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Butyl)-3-aminopropansäureethylester,
- N-Acetyl-N-(Butyl)-3-aminopropansäurebutylester,
- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäureethylester,
- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Dodecyl)-3-aminopropansäureethylester,
- N-Acetyl-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäurebutylester,
- N-Acetyl-N-(Dodecyl)-3-aminopropansäurebutylester,
- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Butyl)-3-aminopropansäurebutylester,
- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäurebutylester,
- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Dodecyl)-3-aminopropan-säurebutylester,
- N-Acetyl-N-(Butyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester,
- N-Acetyl-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester,

- N-Acetyl-N-(Dodecyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester,
- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Butyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester,
- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester,
- 5 - N-(2-Ethylhexoyl)-N-Dodecyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester,  
wobei es sich bei der Verbindung nach Formel I insbesondere bevorzugt um N-Acetyl-N-(2-Ethylhexyl)-3-aminopropansäureethylester handelt.

10 Die neuen Verbindungen mit der erfindungsgemäßen Eignung sind ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Beansprucht werden daher Verbindungen nach Formel I



I

15 wobei  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus

- geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkylgruppen,
- geradkettigen oder verzweigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkenylgruppen,
- geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Hydroxyalkylgruppen,  
wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkykette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, und/oder
- C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkylgruppen und/oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>- Cycloalkenylgruppen, wobei die Ringe jeweils auch durch -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- Gruppen mit n = 1 bis 3 überbrückt sein können,

20 mit der Maßgabe, dass entweder  $\text{R}^1$  für 2-Ethyl-hexyl steht  
oder  $\text{R}^2$  für 1-Ethyl-pentyl und  $\text{R}^3$  für n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Decyl oder n-Dodecyl stehen

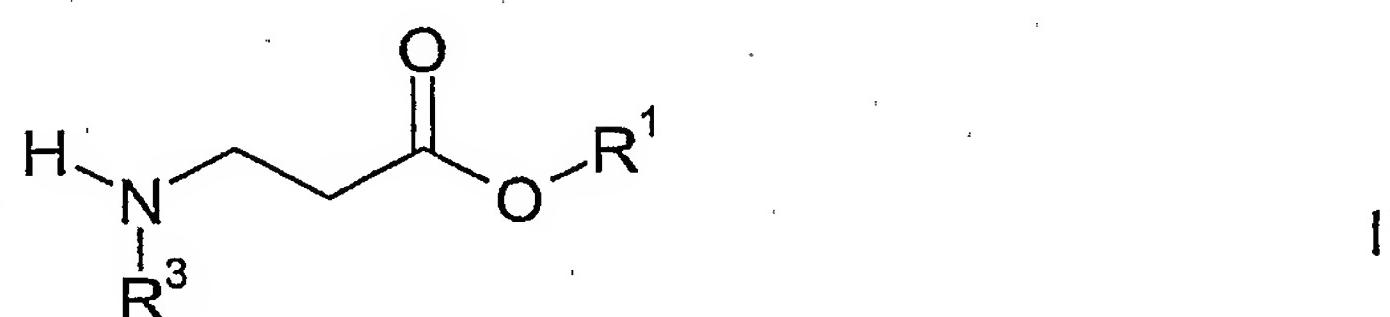
25 oder  $\text{R}^2$  für Methyl steht und  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^3$  verschieden sind  
oder es sich bei der Verbindung nach Formel I um N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Butyl)-3-aminopropansäurebutylester handelt.

Bevorzugte neue Verbindungen sind dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> vorzugsweise steht für 2-Ethyl-hexyl und/oder R<sup>3</sup> vorzugsweise steht für n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Decyl oder n-Dodecyl.

5           Insbesondere bevorzugte neue Verbindungen sind im folgenden aufgeführt:

- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäureethylester,
- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Dodecyl)-3-aminopropansäureethylester,
- N-Acetyl-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäurebutylester,
- N-Acetyl-N-(Dodecyl)-3-aminopropansäurebutylester,
- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Butyl)-3-aminopropansäurebutylester,
- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäurebutylester,
- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Dodecyl)-3-aminopropan-säurebutylester,
- N-Acetyl-N-(Butyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester,
- N-Acetyl-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester,
- N-Acetyl-N-(Dodecyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester,
- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Butyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester,
- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexyl-ester,
- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Dodecyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester.

10           Die Herstellung der Verbindungen, die sich für die erfindungsgemäße Verwendung eignen, kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen: Vorzugsweise wird bei der Herstellung eine Verbindung der Formel II



15           mit einem Säurederivat R<sup>2</sup>-C(=O)-X umgesetzt wird, wobei X steht für -Cl, -O-C(=O)-R<sup>4</sup> oder -OR<sup>4</sup>, wobei -R<sup>4</sup> steht für eine geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkylgruppe, die vorzugsweise identisch ist mit R<sup>2</sup>.

20           In einer besonders bevorzugten Variante des Herstellverfahrens handelt es sich bei dem Säurederivat um ein Säureanhydrid R<sup>2</sup>-C(=O)-O-C(=O)-R<sup>2</sup>.

Dabei kann die Umsetzung in Substanz oder in üblichen aprotischen Lösungsmitteln erfolgen. Als Lösungsmittel kann dabei bevorzugt ein etherisches Lösungsmittel wie beispielsweise Diethylether, Tetrahydrofuran (THF), tert-Butyl-methyl-ether (MTBE) oder Dibutylether eingesetzt werden. Andere polare Lösungsmittel wie Methylethylketon und dergleichen können jedoch ebenfalls verwendet werden, aber auch apolare Lösungsmittel wie z.B. n-Hexan, Heptan, Toluol, usw.

Die Herstellung der Verbindung nach Formel II erfolgt dabei bevorzugt durch Umsetzung einer Verbindung der Formel III

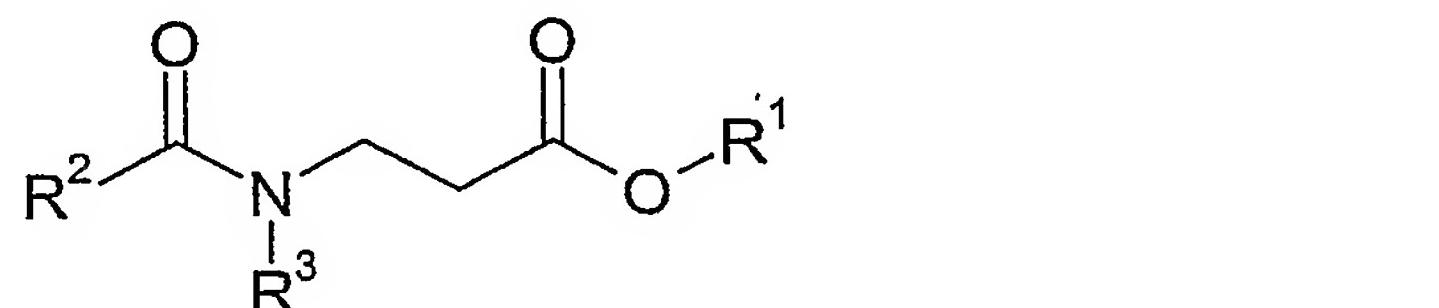


mit einem Amin  $\text{R}^3\text{-NH}_2$ . Auch Reaktionsbedingungen für diese Umsetzungen sind dem Fachmann geläufig und können ohne Schwierigkeit an die jeweiligen Reste  $\text{R}^1$  bzw.  $\text{R}^3$  angepasst werden.

Dabei kann die Umsetzung in Substanz oder in üblichen aprotischen Lösungsmitteln erfolgen. Als Lösungsmittel kann dabei bevorzugt ein etherisches Lösungsmittel wie beispielsweise Diethylether, Tetrahydrofuran (THF), tert-Butyl-methyl-ether (MTBE) oder Dibutylether eingesetzt werden. Andere polare Lösungsmittel können jedoch ebenfalls verwendet werden, aber auch apolare Lösungsmittel wie z.B. n-Hexan, Heptan, Toluol, usw.

Dieses bevorzugte Herstellverfahren für die neuen Verbindungen gemäß Formel I ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Zubereitungen enthaltend mindestens ein Formulierungshilfsmittel nach Formel I



wobei  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus

- geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkylgruppen,
  - geradkettigen oder verzweigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkenylgruppen,
  - geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Hydroxyalkylgruppen, wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, und/oder
  - C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkylgruppen und/oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkenylgruppen, wobei die Ringe jeweils auch durch -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Gruppen mit n = 1 bis 3 überbrückt sein können,

und mindestens eine Aktivsubstanz, deren Verarbeitung und/oder Anwendung durch das Formulierungshilfsmittel erleichtert wird, wobei 3-(Acetyl-butyl-amino)-propionsäure-ethylester von den Verbindungen gemäß Formel I ausgenommen ist:

Bei den Zubereitungen handelt es sich dabei üblicherweise um topisch anwendbare Zubereitungen, beispielsweise kosmetische oder dermatologische Formulierungen. Die Zubereitungen enthalten in diesem Fall einen kosmetisch oder dermatologisch geeigneten Träger und je nach gewünschtem Eigenschaftsprofil optional weitere geeignete Inhaltsstoffe.

Die Verbindungen der Formel I werden erfindungsgemäß typisch in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt in Mengen von 1 bis 8 Gew.-% eingesetzt. Dabei bereitet es dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten die Mengen abhängig von der beabsichtigten Wirkung der Zubereitung entsprechend auszuwählen.

Zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Aktivsubstanzen zählen sogenannte Repellentien insbesondere Insektenabwehrmittel.

Eine Vielzahl von Mücken, Bremsen Flöhen, Läusen, Wanzen, sowie Zecken und Milben, im weiteren Verlauf unter den Sammelbegriffen Insekten und Spinnen - oder vereinfachend sogar unter dem im

biologischen Sinn nicht korrekt gebrauchten Oberbegriff Insekten - zusammengefasst, ernähren sich vom Blut der Warmblüter, zu denen auch die Menschen zählen. Sie bohren sich mit ihren Stech- und Saugwerkzeugen in die Haut ihrer Opfer bis sie auf Blutgefäße stoßen.

5 Während der Nahrungsaufnahme sondern sie gefäßerweiternde und gerinnungshemmende Mittel ab, die beim Wirt zu Juckreiz, Quaddelbildung und allergischen Reaktionen führen können. Insbesondere in den Tropen und Subtropen besteht darüber hinaus die Gefahr einer Infektion mit Krankheitserregern. So wird beispielsweise die Malaria durch die Anopheles-Mücke oder das Gelbfieber durch die Gelbfiebermücke übertragen. Auch in gemäßigten Regionen besteht die Gefahr von Infektionen mit von Insekten übertragenen Krankheitserregern wie beispielsweise der durch Zeckenbiss übertragenen Zeckenenzephalitis.

10

15 Einen Schutz vor der Belästigung durch Insekten und Spinnen bieten sogenannte Repellentien. Darunter versteht man eine Reihe von Wirksubstanzen, die durch ihren Geruch abweisend auf Insekten und Spinnen wirken. Dabei handelt es sich in der Regel um schwerflüchtige Verbindungen, die langsam auf der Haut verdampfen und somit eine Duftglocke über der Haut bilden, welche die Insekten vertreibt.

20

25 Zu den gebräuchlichsten Repellentien zählt N, N-Diethyl-3-methylbenzamid ("DEET"), das gegen Stechmücken, Stech- und Sandfliegen, Bremsen, Flöhe, Wanzen, Zecken und Milben aktiv ist. Ferner wird Dimethylphthalat (Handelsbezeichnung: Palatinol M, DMP) gegen Stechmücken, Läuse, Zecken und Milben eingesetzt. Besonders wirksam ist 3-(N- n-Butyl-N-acetyl-amino)-propionsäureethylester (unter dem Handelsnamen IR3535® bei der Fa. Merck erhältlich), das beispielsweise gegen Stechmücken, Tsetsefliegen und Bremsen eingesetzt werden kann.

30

35 Die meisten Repellent - Wirkstoffe gehören den Stoffklassen der Amide, Alkohole, Ester und Ether an. Repellent - Wirkstoffe sollen dabei üblicherweise die folgenden Bedingungen erfüllen: Sie dürfen nicht zu schnell verdunsten und nicht in die Haut eindringen. Sie dürfen auf die

Haut weder primär irritierend noch sensibilisierend wirken und sollen außerdem nicht toxisch sein. Ihre Wirksamkeit muss auch unter Einwirkung von Hautflüssigkeit und/oder UV Strahlung erhalten bleiben.

5 Dementsprechend können die erfindungsgemäß als Formulierungshilfsstoffe eingesetzten Verbindungen der Formel I hier unterstützend wirken, indem sie

- die Wirkungsdauer der Repellentien auf der Haut verlängern,
- die Repellentien gegen UV-Strahlung und/oder Hautflüssigkeiten 10 stabilisieren und/oder
- die Wirkung der Repellentien verstärken und so den Einsatz geringerer Repellent-Mengen in der Formulierung ermöglichen.

15 Daher ist es bevorzugt, wenn die erfindungsgemäße Zubereitung mindestens ein Repellent enthält, wobei das Repellent vorzugsweise ausgewählt aus N,N-Diethyl-3-methylbenzamid, 3-(Acetyl-butyl-amino)-propionsäure Ethylester, Dimethylphthalat, Butopyronoxyl, 2,3,4,5-bis-(2-Butylen)-tetrahydro-2-furaldehyd, N,N-Caprylsäurediethylamid, N,N-Diethylbenzamid, o-Chlor-N,N-diethylbenzamid, N-(2-Ethylhexyl)-8,9,10-trinorborn-5-en-2,3-dicarboximid, Dimethylcarbat, Di-n-propylisocincheronat, (R)-p-Menta-1,8-diol, 2-Ethylhexan-1,3-diol, N-Octyl-bi-cycloheptendiecarboximid, Piperonyl-butoxid, 1-(2-Methylpropyloxycarbonyl)-2-(hydroxyethyl)-piperidin (Bayrepel®; Fa. Bayer) oder Mischungen davon, wobei es insbesondere bevorzugt ausgewählt ist aus N,N-Diethyl-3-methylbenzamid, 3-(Acetyl-butyl-amino)-propionsäure-ethylester 20 1-(2-Methylpropyloxycarbonyl)-2-(hydroxyethyl)-piperidin oder Mischungen davon.

30 Bei den erfindungsgemäßen Zubereitungen, die Repellentien enthalten, handelt es sich dabei vorzugsweise um Insektenabwehrmittel. Insektenabwehrmittel werden in Form von Lösungen, Gelen, Stiften, Rollern, Pump-Sprays und Aerosol-Sprays angeboten, wobei Lösungen und Sprays den Hauptteil der im Handel erhältlichen Produkte bilden. Basis für diese beiden Produktformen sind meist alkoholische bzw. 35 wässrig-alkoholische Lösungen unter Zusatz fettender Substanzen und leichter Parfümierung. Andere Zubereitungsformen, wie insbesondere

Emulsionen, Cremes, Salben und dergleichen, sind zwar prinzipiell denkbar und erwünscht, allerdings bislang teilweise schwierig stabil zu formulieren. Auch hier können die erfindungsgemäßen Formulierungshilfsmittel vorteilhaft eingesetzt werden.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, die auch mit der eben beschriebenen kombiniert werden kann, handelt es sich bei der mindestens einen Aktivsubstanz um einen unlöslichen oder schlecht löslichen Aktivstoff.

10 Es hat sich gezeigt, dass die Verwendung der Verbindungen nach Formel I hier zu einer vorteilhaften Verbesserung der Dispergiereigenschaften von an sich unlöslichen oder schlecht löslichen Aktivstoffen führen kann.

15 Solche unlösliche oder schlecht lösliche Aktivstoffe werden dabei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der organischen UV-Filter, Flavon-Derivate, Chromon-Derivate, Aryloxime oder Parabene handelt.

20 Parabene sind 4-Hydroxybenzoësäureester, die in freier Form oder als Natrium-Salze zur Konservierung von Zubereitungen im Bereich der Nahrungsmittel, Kosmetik und Arzneimittel verwendet werden. Die Wirkung der Ester ist direkt proportional zur Kettenlänge des Alkyl-Restes, umgekehrt nimmt jedoch die Löslichkeit mit steigender Kettenlänge ab. Als nicht dissoziierende Verbindungen sind die Ester weitgehend pH-Wert-unabhängig und wirken in einem pH-Bereich von 3,0–8,0. Der antimikrobielle Wirkmechanismus beruht auf einer Schädigung der Mikrobenmembranen durch die Oberflächenaktivität der PHB-Ester sowie auf der Eiweiß-Denaturierung. Daneben treten Interaktionen mit Coenzymen auf. Die Wirkung richtet sich gegen Pilze, Hefen und Bakterien. Die als Konservierungsmittel wichtigsten Parabene sind 4-Hydroxybenzoësäuremethylester, 4-Hydroxybenzoësäureethylester, 4-Hydroxybenzoësäurepropylester, 4-Hydroxybenzoësäurebutylester. Diese oft nur Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butylparaben genannten Verbindungen sind in gängigen Trägerstoffen für die zu konservierenden Zubereitungen nur schlecht löslich. Daher kann die Verwendung der Verbindungen nach Formel I die Einarbeitung von Parabenen, insbesondere 4-

Hydroxybenzoësäuremethylester, 4-Hydroxybenzoësäureethylester, 4-Hydroxybenzoësäurepropylester, 4-Hydroxybenzoësäurebutylester in Zubereitungen erleichtern.

5 Unter den Aryloximen, die ebenfalls in üblichen Trägern für kosmetische und dermatologische Zubereitungen nur schwer löslich sind, wird vorzugsweise 2-Hydroxy-5-methylaurophenonoxim, welches auch als HMLO, LPO oder F5 bezeichnet wird, eingesetzt. Seine Eignung zum Einsatz in kosmetischen Mitteln ist beispielsweise aus der Deutschen Offenlegungsschrift DE-A-41 16 123 bekannt. Zubereitungen, die 2-Hydroxy-5-methylaurophenonoxim enthalten, sind demnach zur Behandlung von Hauterkrankungen, die mit Entzündungen einhergehen, geeignet. Es ist bekannt, dass derartige Zubereitungen z.B. zur Therapie der Psoriasis, unterschiedlicher Ekzemformen, irritativer und toxischer Dermatitis, UV-Dermatitis sowie weiterer allergischer und/oder entzündlicher Erkrankungen der Haut und der Hautanhangsgebilde verwendet werden können. Erfindungsgemäße Zubereitungen, die neben der Verbindung der Formel I zusätzlich eine Aryloxim, vorzugsweise 2-Hydroxy-5-methylaurophenonoxim enthalten, zeigen überraschende anti-inflammatorische Eignung. Dabei enthalten die Zubereitungen vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% des Aryloxims, wobei es insbesondere bevorzugt ist, wenn die Zubereitung 0,05 bis 5 Gew-% Aryloxim enthält.

30 Als Flavon-Derivate werden erfindungsgemäß Flavonoide und Coumaranone verstanden. Als Flavonoide werden erfindungsgemäß die Glykoside von Flavanonen, Flavonen, 3-Hydroxyflavonen (= Flavonolen), Auronen, Isoflavonen und Rotenoiden aufgefaßt [Römpf Chemie Lexikon, Band 9, 1993]. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden hierunter jedoch auch die Aglykone, d.h. die zuckerfreien Bestandteile, und die Derivate der Flavonoide und der Aglykone verstanden. Weiterhin wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter dem Begriff Flavonoid auch Anthocyanidin (Cyanidin) verstanden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Coumaranonen auch deren Derivate verstanden.

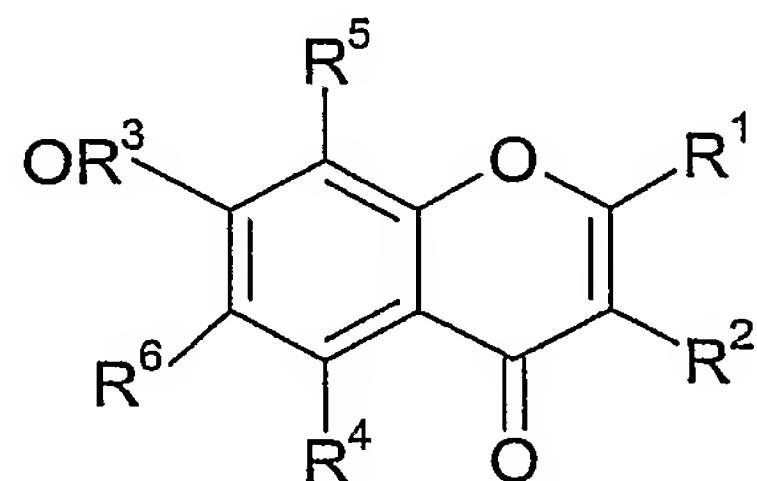
Bevorzugte Flavonoide leiten sich von Flavanonen, Flavonen, 3-Hydroxyflavonen, Auronen und Isoflavonen, insbesondere von Flavanonen, Flavonen, 3-Hydroxyflavonen und Auronen, ab.

5 Die Flavonoide sind vorzugsweise ausgewählt aus folgenden Verbindungen: 4,6,3',4'-Tetrahydroxyauron, Quercetin, Rutin, Isoquercetin, Eriodictyol, Taxifolin, Luteolin, Trishydroxyethylquercetin (Troxerquerctin), Trishydroxyethylrutin (Troxerutin), Trishydroxyethylisoquercetin (Troxelisoquercetin), Trishydroxyethylluteolin (Troxeluteolin),  $\alpha$ -Glycosylrutin, Tilirosid sowie deren Sulfaten und Phosphaten. Unter den Flavonoiden sind als erfindungsgemäße Aktivstoffe insbesondere Rutin, Tilirosid,  $\alpha$ -Glycosylrutin und Troxerutin bevorzugt.

15 Unter den Coumaranonen ist 4,6,3',4'-Tetrahydroxybenzylcoumaranon-3 bevorzugt.

20 Unter Chromon-Derivaten werden vorzugsweise bestimmte Chromen-2-on-Derivate, die sich als Wirkstoffe zur vorbeugenden Behandlung von menschlicher Haut und menschlicher Haare gegen Alterungsprozesse und schädigende Umwelteinflüssen eignen, verstanden. Sie zeigen gleichzeitig ein niedriges Irritationspotential für die Haut, beeinflussen die Wasserbindung in der Haut positiv, erhalten oder erhöhen die Elastizität der Haut und fördern somit eine Glättung der Haut. Diese Verbindungen entsprechen vorzugsweise der Formel IV

25



IV

wobei

R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus H, -C(=O)-R⁷, -C(=O)-OR⁷,

- geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylgruppen,
- geradkettigen oder verzweigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenylgruppen, geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxyalkylgruppen, wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, und/oder

5            - C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkylgruppen und/oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkenylgruppen, wobei die Ringe jeweils auch durch -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Gruppen mit n = 1 bis 3 überbrückt sein können,

10            R<sup>3</sup> steht für H oder geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylgruppen, R<sup>4</sup> steht für H oder OR<sup>8</sup>,

15            R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus

- -H, -OH,
- geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylgruppen,

20            - geradkettigen oder verzweigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenylgruppen,

15            - geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxyalkylgruppen, wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann und

20            R<sup>7</sup> steht für H, geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylgruppen, eine Polyhydroxy-Verbindung, wie vorzugsweise einen Ascorbinsäurerest oder glycosidische Reste und

25            R<sup>8</sup> steht für H oder geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylgruppen, wobei mindestens 2 der Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>-R<sup>6</sup> verschieden von H sind oder mindestens ein Substituent aus R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für -C(=O)-R<sup>7</sup> oder -C(=O)-OR<sup>7</sup> steht.

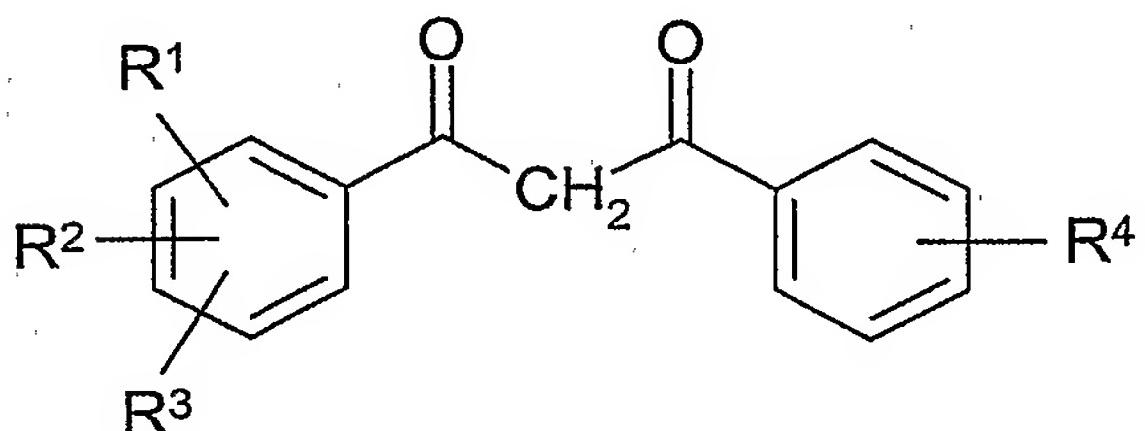
30            Der Anteil an einer oder mehreren Verbindungen ausgewählt aus Flavonoiden, Cromon-Derivaten und Coumaranonen in der erfindungsgemässen Zubereitung beträgt vorzugsweise von 0,001 bis 5 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 2 Gew.% bezogen auf die gesamte Zubereitung.

35            Bei Einsatz der als UV-A-Filter insbesondere bevorzugten Dibenzoylmethanderivate in Kombination mit den Verbindungen der Formel I ergibt sich ein zusätzlicher Vorteil: Die UV-empfindlichen

Dibenzoylmethanderivate werden durch die Anwesenheit der Verbindungen der Formel I zusätzlich stabilisiert. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der Verbindungen gemäß Formel I zur Stabilisierung von Dibenzoylmethanderivaten in Zubereitungen.

Bevorzugte Zubereitungen mit Lichtschutzeigenschaften enthalten dabei mindestens ein Dibenzoylmethanderivat. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Dibenzoylmethanderivate sind, wie bereits gezeigt, an sich bereits wohlbekannte Produkte, die insbesondere in den oben genannten Druckschriften FR-A-2 326 405, FR-A-2 440 933 und EP-A-0 114 607 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Dibenzoylmethanderivate können insbesondere unter den Dibenzoylmethanderivaten der folgenden Formel ausgewählt sein:



worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>, die identisch oder voneinander verschieden sind, Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte C<sub>1-8</sub>-Alkylgruppe oder eine geradkettige oder verzweigte C<sub>1-8</sub>-Alkoxygruppe bedeuten. Gemäß der vorliegenden Erfindung können selbstverständlich ein Dibenzoylmethanderivat oder mehrere Dibenzoylmethanderivate verwendet werden. Von den Dibenzoylmethanderivaten, auf die sich die vorliegende Erfindung spezieller bezieht, können insbesondere:

- 2-Methyldibenzoylmethan,
- 4-Methyldibenzoylmethan,
- 4-Isopropyldibenzoylmethan,
- 4-tert.-Butyldibenzoylmethan,
- 2,4-Dimethyldibenzoylmethan,
- 2,5-Dimethyldibenzoylmethan,
- 4,4'-Diisopropyldibenzoylmethan,

- 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan,
- 2-Methyl-5-isopropyl-4'-methoxydibenzoylmethan,
- 2-Methyl-5-tert.-butyl-4'-methoxydibenzoylmethan,
- 2,4-Dimethyl-4'-methoxydibenzoylmethan

5

und

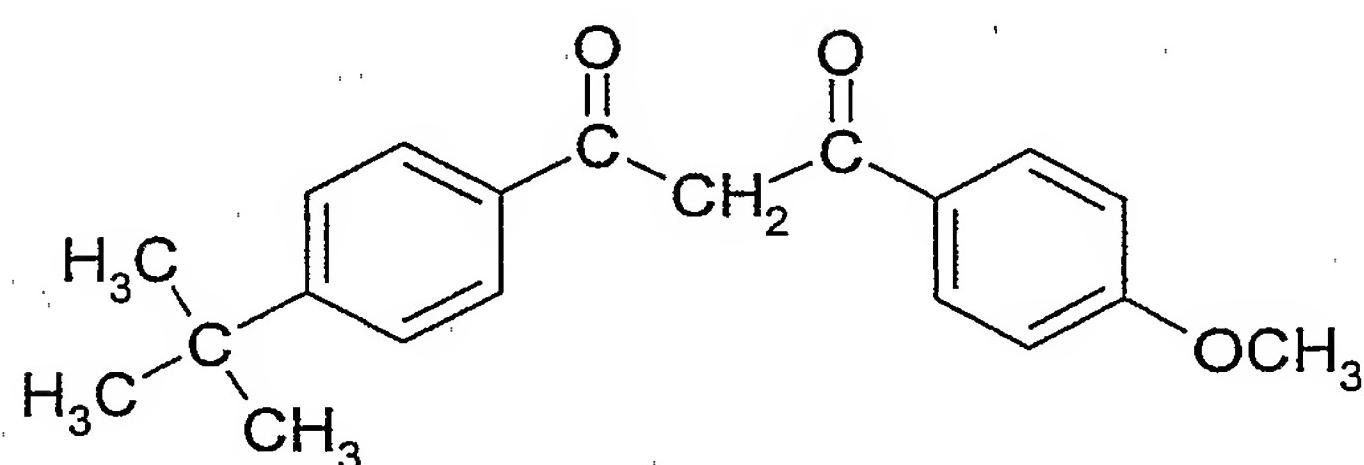
- 2,6-Dimethyl-4-tert.-butyl-4'-methoxydibenzoylmethan.

genannt werden, wobei diese Aufzählung nicht einschränkend ist.

10

Von den obengenannten Dibenzoylmethanderivaten wird erfindungsgemäß insbesondere das 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan und insbesondere das unter der Handelsbezeichnung Eusolex® 9020 von der Firma Merck im Handel befindliche 4,4'-Methoxy-tert.-butyldibenzoylmethan bevorzugt, wobei dieses Filter der folgenden Strukturformel entspricht:

15



Ein weiteres erfindungsgemäß bevorzugtes Dibenzoylmethanderivat ist das 4-Isopropyldibenzoylmethan.

25

Es wurde auch festgestellt, dass Verbindungen der Formel I stabilisierend auf die Zubereitung wirken können. Bei der Verwendung in entsprechenden Produkten bleiben diese daher auch länger stabil und verändern ihr Aussehen nicht. Insbesondere bleibt auch bei länger dauernder Anwendung bzw. längerer Lagerung die Wirksamkeit der Inhaltsstoffe, z.B. Vitamine, erhalten. Dies ist unter anderem besonders vorteilhaft bei Zusammensetzungen zum Schutz der Haut gegen die Einwirkung von UV-Strahlen, da diese Kosmetika besonders hohen Belastungen durch die UV-Strahlung ausgesetzt sind.

30

Erfindungsgemäß insbesondere bevorzugte Zubereitungen enthalten neben den Verbindungen der Formel I auch UV-Filter.

Prinzipiell kommen alle UV-Filter für eine Kombination mit den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I in Frage. Besonders bevorzugt sind solche UV-Filter, deren physiologische Unbedenklichkeit bereits nachgewiesen ist. Sowohl für UVA wie auch UVB-Filter gibt es viele aus der Fachliteratur bekannte und bewährte Substanzen, z.B.

Benzylidenkampferderivate wie 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer (z.B. Eusolex® 6300), 3-Benzylidenkampfer (z.B. Mexoryl® SD), Polymere von N-{(2 und 4)-[(2-oxoborn-3-yliden)methyl]benzyl}-acrylamid (z.B. Mexoryl® SW), N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilinium methylsulfat (z.B. Mexoryl® SK) oder (2-Oxoborn-3-yliden)toluol-4-sulfonsäure (z.B. Mexoryl® SL),

Benzoyl- oder Dibenzoylmethane wie 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion (z.B. Eusolex® 9020) oder 4-Isopropyldibenzoylmethan (z.B. Eusolex® 8020),

Benzophenone wie 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon (z.B. Eusolex® 4360) oder 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihr Natriumsalz (z.B. Uvinul® MS-40),

Methoxyzimtsäureester wie Methoxyzimtsäureoctylester (z.B. Eusolex® 2292), 4-Methoxyzimtsäureisopentylester, z.B. als Gemisch der Isomere (z.B. Neo Heliapan® E 1000),

Salicylatderivate wie 2-Ethylhexylsalicylat (z.B. Eusolex® OS), 4-Isopropylbenzylsalicylat (z.B. Megasol®) oder 3,3,5-Trimethylcyclohexylsalicylat (z.B. Eusolex® HMS),

4-Aminobenzoësäure und Derivate wie 4-Aminobenzoësäure, 4-(Dimethylamino)benzoësäure-2-ethylhexylester (z.B. Eusolex® 6007), ethoxylierter 4-Aminobenzoësäureethylester (z.B. Uvinul® P25),

Phenylbenzimidazolsulfonsäuren, wie 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure sowie ihre Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze (z.B. Eusolex®

232), 2,2-(1,4-Phenylen)-bisbenzimidazol-4,6-disulfonsäure bzw. deren Salze (z.B. Neoheliopan® AP) oder 2,2-(1,4-Phenylen)-bisbenzimidazol-6-sulfonsäure;

5 und weitere Substanzen wie

- 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2-ethylhexylester (z.B. Eusolex® OCR),
- 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis-(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo-[2.2.1]hept-1-ylmethansulfonsäure sowie ihre Salze (z.B. Mexoryl® SX) und
- 2,4,6-Triamino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin ( z.B. Uvinul® T 150)
- 2-(4-Diethylamino-2-hydroxy-benzoyl)-benzoësäure hexylester (z.B. Uvinul®UVA Plus, Fa. BASF).

10 Die in der Liste aufgeführten Verbindungen sind nur als Beispiele aufzufassen. Selbstverständlich können auch andere UV-Filter verwendet werden.

15 Diese organischen UV-Filter werden in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 - 8 %, in kosmetische Formulierungen eingearbeitet.

20 Weitere geeignete organische UV-Filter sind z.B.

- 2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyloxy)disiloxanyl)propyl)phenol (z.B. Silatrizole®),
- 4,4'-'[(6-[4-((1,1-Dimethylethyl)aminocarbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)diimino]bis(benzoësäure-2-ethylhexylester) (z.B. Uvasorb® HEB),
- $\alpha$ -(Trimethylsilyl)- $\omega$ -[trimethylsilyloxy]poly[oxy(dimethyl)silylen] [und ca. 6% methyl[2-[p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl]vinyl]phenoxy]-1-methylenethyl] und ca. 1,5 % methyl[3-[p-[2,2-bis(ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy)-propenyl] und 0,1 bis 0,4% (methylhydrogen)silylen]] (n ≈ 60) (CAS-Nr. 207 574-74-1)
- 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol) (CAS-Nr. 103 597-45-1)
- 2,2'-(1,4-Phenylen)bis-(1H-benzimidazol-4,6-disulfonsäure, Mononatriumsalz) (CAS-Nr. 180 898-37-7) und

- 2,4-bis-{[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxyl]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin (CAS-Nr. 103 597-45-, 187 393-00-6).
  - 4,4'-[(6-[4-((1,1-Dimethylethyl)aminocarbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)diimino]bis(benzoësäure-2-ethylhexylester) (z.B. Uvasorb® HEB),

5

Weitere geeignete UV-Filter sind auch Methoxyflavone entsprechend der älteren Deutschen Patentanmeldung DE 10232595.2.

10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 - 15 %, in kosmetische Formulierungen eingearbeitet.

Insbesondere bei Verwendung der unlöslichen oder schlecht löslichen UV-

15 wie Sie beispielsweise in der Patentanmeldung WO 99/66896 beschrieben  
sind kann durch Einsatz der erfindungsgemäßen Formulierungshilfsmittel  
eine bessere Verteilung der UV-Filter in der Formulierung und damit auch  
eine gleichmäßigere Verteilung der UV-Filter auf der Haut erreicht werden.  
Auch die Stabilität, insbesondere die Lagerstabilität der Formulierungen,  
20 insbesondere von Emulsionen, die diese UV-Filter enthalten, kann durch  
Einsatz der erfindungsgemäßen Formulierungshilfsmittel erhöht werden.

Um einen optimierten UV-Schutz zu gewährleisten ist es weiter bevorzugt, wenn Zubereitungen mit Lichtschutzeigenschaften auch anorganische UV-Filter enthalten. Als anorganische UV-Filter sind solche aus der Gruppe der Titandioxide wie z.B. gecoatetes Titandioxid (z.B. Eusolex® T-2000, Eusolex®T-AQUA), Zinkoxide (z.B. Sachtotec®), Eisenoxide oder auch Ceroxide denkbar. Diese anorganischen UV-Filter werden in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 - 10 %, in kosmetische Zubereitungen eingearbeitet.

Bevorzugte Verbindungen mit UV-filternden Eigenschaften sind 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer, 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxy-phenyl)-propan-1,3-dion, 4-Isopropyldibenzoylmethan, 2-Hydroxy-4-methoxy---benzo--phenon, Methoxyzimtsäureoctylester, 3,3,5-Trimethyl-cyclo-hexyl-sali-cylat, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethyl-hexylester, 2-Cyano-3,3-

di-phenyl-acrylsäure-2-ethylhexylester, 2-Phenyl-benzimidazol-5-sulfon-säure sowie ihre Kalium-, Natrium- und Triethanol-aminsalze.

5 Durch Kombination von einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I mit weiteren UV-Filtern kann die Schutzwirkung gegen schädliche Einwirkungen der UV-Strahlung optimiert werden.

10 Optimierte Zusammensetzungen können beispielsweise die Kombination der organischen UV-Filter 4'-Methoxy-6-hydroxyflavon mit 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und 3-(4'-Methylbenzyliden)-di-kampfer enthalten. Mit dieser Kombination ergibt sich ein Breitbandschutz, der durch Zusatz von anorganischen UV-Filtern, wie Titandioxid-Mikropartikeln noch ergänzt werden kann.

15 Alle genannten UV-Filter können auch in verkapselter Form eingesetzt werden. Insbesondere ist es von Vorteil organische UV-Filter in verkapselter Form einzusetzen. Im Einzelnen ergeben sich die folgende Vorteile:

20 - Die Hydrophilie der Kapselwand kann unabhängig von der Löslichkeit des UV-Filters eingestellt werden. So können beispielsweise auch hydrophobe UV-Filter in rein wässrige Zubereitungen eingearbeitet werden. Zudem wird der häufig als unangenehm empfundene ölige Eindruck beim Auftragen der hydrophobe UV-Filter enthaltenden Zubereitung unterbunden.

25 - Bestimmte UV-Filter, insbesondere Dibenzoylmethanderivate, zeigen in kosmetischen Zubereitungen nur eine verminderte Photostabilität. Durch Verkapselung dieser Filter oder von Verbindungen, die die Photostabilität dieser Filter beeinträchtigen, wie beispielsweise Zimtsäurederivate, kann die Photostabilität der gesamten Zubereitung erhöht werden.

30 - In der Literatur wird immer wieder die Hautpenetration durch organische UV-Filter und das damit verbundene Reizpotential beim direkten Auftragen auf die menschliche Haut diskutiert. Durch die hier vorgeschlagene Verkapselung der entsprechenden Substanzen wird dieser Effekt unterbunden.

35 - Allgemein können durch Verkapselung einzelner UV-Filter oder anderer Inhaltstoffe Zubereitungsprobleme, die durch Wechselwirkung einzelner

Zubereitungsbestandteile untereinander entstehen, wie Kristallisationsvorgänge, Ausfällungen und Agglomeratbildung vermieden werden, da die Wechselwirkung unterbunden wird.

5 Daher ist es erfindungsgemäß bevorzugt, wenn ein oder mehrere der oben genannten UV-Filter in verkapselter Form vorliegen. Vorteilhaft ist es dabei, wenn die Kapseln so klein sind, dass sie mit dem bloßen Auge nicht beobachtet werden können. Zur Erzielung der o.g. Effekte ist es weiterhin erforderlich, dass die Kapseln hinreichend stabil sind und den verkapselten Wirkstoff (UV-Filter) nicht oder nur in geringem Umfang an die Umgebung abgeben.

10 Geeignete Kapseln können Wände aus anorganischen oder organischen Polymeren aufweisen. Beispielsweise wird in US 6,242,099 B1 die Herstellung geeigneter Kapseln mit Wänden aus Chitin, Chitin-Derivaten oder polyhydroxylierten Polyaminen beschrieben. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt einzusetzende Kapseln weisen Wände auf, die durch einen SolGel-Prozeß, wie er in den Anmeldungen WO 00/09652, WO 00/72806 und WO 00/71084 beschrieben ist, erhalten werden können. 15 Bevorzugt sind hier wiederum Kapseln, deren Wände aus Kieselgel (Silica; undefiniertes Silicium-oxid-hydroxid) aufgebaut sind. Die Herstellung entsprechender Kapseln ist dem Fachmann beispielsweise aus den zitierten Patentanmeldungen bekannt, deren Inhalt ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Anmeldung gehört.

20 Dabei sind die Kapseln in erfindungsgemäßen Zubereitungen vorzugsweise in solchen Mengen enthalten, die gewährleisten, dass die verkapselten UV-Filter in den oben angegebenen Mengen in der Zubereitung vorliegen.

25 Die schützende Wirkung erfindungsgemäßer Zubereitungen gegen oxidativen Stress bzw. gegen die Einwirkung von Radikalen kann also weiter verbessert werden, wenn die Zubereitungen ein oder mehrere Antioxidantien enthalten, wobei es dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten bereitet geeignet schnell oder zeitverzögert wirkende 30 Antioxidantien auszuwählen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindungen handelt es sich bei der Zubereitung daher um eine Zubereitung zum Schutz von Körperzellen gegen oxidativen Stress, insbesondere zur Verringerung der Hautalterung, dadurch gekennzeichnet, dass sie neben den ein oder mehreren Verbindungen nach Formel I ein oder mehrere Antioxidantien enthält.

Es gibt viele aus der Fachliteratur bekannte und bewährte Substanzen, die als Antioxidantien verwendet werden können, z.B. Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole, (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis  $\mu$ mol/kg), ferner (Metall-) Chelatoren, (z.B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmatisäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Magnesium-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (z.B. Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate,  $\alpha$ -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordohydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Quercitin, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>), Selen

und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid).

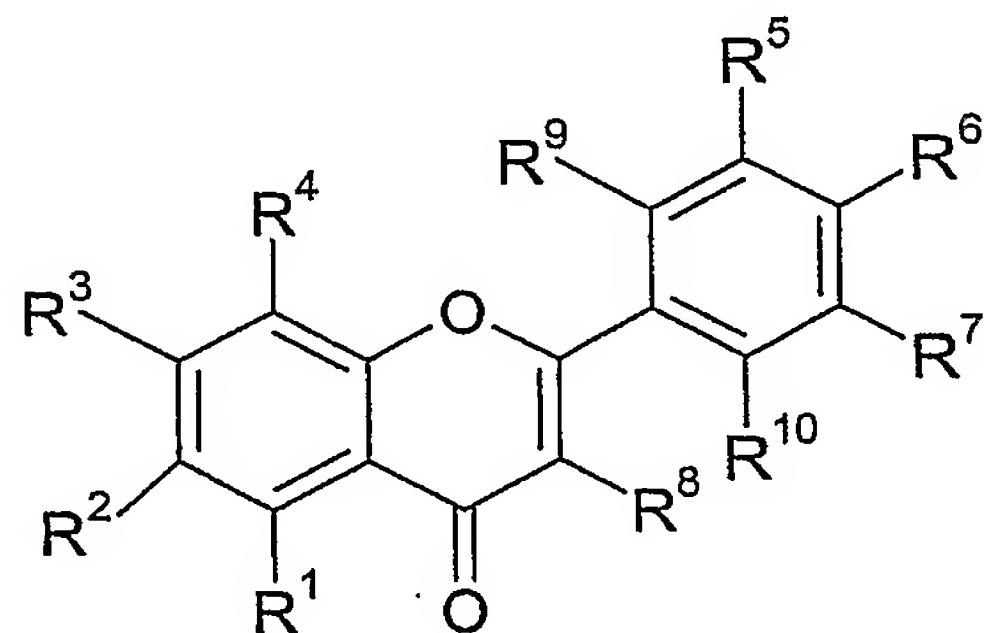
Mischungen von Antioxidantien sind ebenfalls zur Verwendung in den erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen geeignet. Bekannte und käufliche Mischungen sind beispielsweise Mischungen enthaltend als aktive Inhaltsstoffe Lecithin, L-(+)-Ascorbylpalmitat und Zitronensäure (z.B. (z.B. Oxynex® AP), natürliche Tocopherole, L-(+)-Ascorbylpalmitat, L-(+)-Ascorbinsäure und Zitronensäure (z.B. Oxynex® K LIQUID), Tocopherol-extrakte aus natürlichen Quellen, L-(+)-Ascorbylpalmitat, L-(+)-Ascorbinsäure und Zitronensäure (z.B. Oxynex® L LIQUID), DL- $\alpha$ -Tocopherol, L-(+)-Ascorbylpalmitat, Zitronensäure und Lecithin (z.B. Oxynex® LM) oder Butylhydroxytoluol (BHT), L-(+)-Ascorbylpalmitat und Zitronensäure (z.B. Oxynex® 2004). Derartige Antioxidantien werden mit Verbindungen der Formel I in solchen Zusammensetzungen überlicherweise in Verhältnissen im Bereich von 1000:1 bis 1:1000, bevorzugt in Mengen von 100:1 bis 1:100 eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können als weitere Inhaltsstoffe Vitamine enthalten. Bevorzugt sind Vitamine und Vitamin-Derivate ausgewählt aus Vitamin A, Vitamin-A-Propionat, Vitamin-A-Palmitat, Vitamin-A-Acetat, Retinol, Vitamin B, Thiaminchloridhydrochlorid (Vitamin B<sub>1</sub>), Riboflavin (Vitamin B<sub>2</sub>), Nicotinsäureamid, Vitamin C (Ascorbinsäure), Vitamin D, Ergocalciferol (Vitamin D<sub>2</sub>), Vitamin E, DL- $\alpha$ -Tocopherol, Tocopherol-E-Acetat, Tocopherolhydrogensuccinat, Vitamin K<sub>1</sub>, Esculin (Vitamin P-Wirkstoff), Thiamin (Vitamin B<sub>1</sub>), Nicotinsäure (Niacin), Pyridoxin, Pyridoxal, Pyridoxamin, (Vitamin B<sub>6</sub>), Panthothensäure, Biotin, Folsäure und Cobalamin (Vitamin B<sub>12</sub>) in den erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen enthalten, insbesondere bevorzugt Vitamin-A-Palmitat, Vitamin C und dessen Derivaten, DL- $\alpha$ -Tocopherol, Tocopherol-E-Acetat, Nicotinsäure, Pantothensäure und Biotin. Vitamine werden dabei mit Verbindungen der Formel I überlicherweise in Verhältnissen im Bereich von 1000:1 bis 1:1000, bevorzugt in Mengen von 100:1 bis 1:100 eingesetzt.

Unter den Phenolen mit antioxidativer Wirkung sind die teilweise als Naturstoffe vorkommenden Polyphenole für Anwendungen im pharmazeutischen, kosmetischen oder Ernährungsbereich besonders interessant. Beispielsweise weisen die hauptsächlich als Pflanzenfarbstoffe bekannten Flavonoide oder Bioflavonoide häufig ein antioxidantes Potential auf. Mit Effekten des Substitutionsmusters von Mono- und Dihydroxyflavonen beschäftigen sich K. Lemanska, H. Szymusiak, B. Tyrakowska, R. Zielinski, I.M.C.M. Rietjens; Current Topics in Biophysics 2000, 24(2), 101-108. Es wird dort beobachtet, dass Dihydroxyflavone mit einer OH-Gruppe benachbart zur Ketofunktion oder OH-Gruppen in 3'4'- oder 6,7- oder 7,8-Position antioxidative Eigenschaften aufweisen, während andere Mono- und Dihydroxyflavone teilweise keine antioxidativen Eigenschaften aufweisen.

Häufig wird Quercetin (Cyanidanol, Cyanidenolon 1522, Meletin, Sophoretin, Ericin, 3,3',4',5,7-Pentahydroxyflavon) als besonders wirksames Antioxidans genannt (z.B. C.A. Rice-Evans, N.J. Miller, G. Paganga, Trends in Plant Science 1997, 2(4), 152-159). K. Lemanska, H. Szymusiak, B. Tyrakowska, R. Zielinski, A.E.M.F. Soffers, I.M.C.M. Rietjens; Free Radical Biology&Medicine 2001, 31(7), 869-881 untersuchen die pH-Abhängigkeit der antioxidanten Wirkung von Hydroxyflavonen. Über den gesamten pH-Bereich zeigt Quercetin die höchste Aktivität der untersuchten Strukturen.

Geeignete Antioxidantien sind weiter Verbindungen der Formel V



wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>10</sup> gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus

- H
  - OR<sup>11</sup>
  - geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylgruppen,
  - geradkettigen oder verzweigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenylgruppen,
  - 5 - geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxyalkylgruppen, wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, und/oder
  - 10 - C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkylgruppen und/oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkenylgruppen, wobei die Ringe jeweils auch durch -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Gruppen mit n = 1 bis 3 überbrückt sein können, wobei alle OR<sup>11</sup> unabhängig voneinander stehen für
    - OH
  - 15 - geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyloxygruppen,
  - geradkettigen oder verzweigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkenyloxygruppen,
  - geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxyalkoxygruppen, wobei die Hydroxygruppe(n) an ein primäre oder sekundäre Kohlenstoffatome der Kette gebunden sein können und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, und/oder
  - 20 - C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyloxygruppen und/oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkenyloxygruppen, wobei die Ringe jeweils auch durch -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Gruppen mit n = 1 bis 3 überbrückt sein können und/oder,
    - Mono- und/oder Oligoglycosylreste,mit der Maßgabe, dass mindestens 4 Reste aus R<sup>1</sup> bis R<sup>7</sup> stehen für OH und dass im Molekül mindestens 2 Paare benachbarter Gruppen -OH vorliegen,
  - 30 - oder R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für OH und die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>7-10</sup> für H stehen,
- wie sie in der älteren Deutschen Patentanmeldung DE 10244282.7 beschrieben sind.

Vorteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltend mindestens ein Antioxidans sind dabei neben den oben genannten Vorteilen insbesondere die antioxidantische Wirkung und die gute Hautverträglichkeit. Zusätzlich sind bevorzugt der hier beschriebenen Verbindungen farblos oder nur schwach gefärbt und führen so nicht oder nur in geringer Weise zu Verfärbungen der Zubereitungen. Von Vorteil ist insbesondere das besondere Wirkprofil der Verbindungen nach Formel V, welches sich im DPPH-Assay in einer hohen Kapazität Radikale zu fangen ( $EC_{50}$ ), einer zeitverzögerten Wirkung ( $T_{EC50} > 120$  min) und damit einer mittleren bis hohen antiradikalischen Effizienz (AE) äußert. Zudem vereinigen die Verbindungen nach Formel V im Molekül antioxidative Eigenschaften mit UV-Absorption im UV-A- und/oder -B-Bereich. Bevorzugt sind daher auch Zubereitungen enthaltend zumindest eine Verbindung der Formel V, die dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens zwei benachbarte Reste der Reste  $R^1$  bis  $R^4$  stehen für OH und mindestens zwei benachbarte Reste der Reste  $R^5$  bis  $R^7$  stehen für OH. Insbesondere bevorzugte Zubereitungen enthalten zumindest eine Verbindung der Formel V, die dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens drei benachbarte Reste der Reste  $R^1$  bis  $R^4$  stehen für OH, wobei vorzugsweise die Reste  $R^1$  bis  $R^3$  für OH stehen.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können darüber hinaus weitere übliche hautschonende oder hautpflegende Wirkstoffe enthalten. Dies können prinzipiell alle den Fachmann bekannten Wirkstoffe sein.

Besonders bevorzugte Wirkstoffe sind beispielsweise auch sogenannte kompatible Solute. Es handelt sich dabei um Substanzen, die an der Osmoregulation von Pflanzen oder Mikroorganismen beteiligt sind und aus diesen Organismen isoliert werden können. Unter den Oberbegriff kompatible Solute werden dabei auch die in der Deutschen Patentanmeldung DE-A-10133202 beschriebenen Osmolyte gefasst. Geeignete Osmolyte sind beispielsweise die Polyole, Methylamin-Verbindungen und Aminosäuren sowie jeweils deren Vorstufen. Als Osmolyte werden im Sinne der Deutschen Patentanmeldung DE-A-10133202 insbesondere Substanzen aus der Gruppe der Polyole, wie beispielsweise myo-Inositol, Mannitol oder Sorbitol und/oder einer oder

mehrere der nachfolgend genannten osmolytisch wirksamen Stoffe verstanden:

5

Taurin, Cholin, Betain, Phosphorylcholin, Glycerophosphorylcholine, Glutamin, Glycin,  $\alpha$ -Alanin, Glutamat, Aspartat, Prolin, und Taurin. Vorstufen dieser Stoffe sind beispielsweise Glucose, Glucose-Polymere, Phosphatidylcholin, Phosphatidylinositol, anorganische Phosphate, Proteine, Peptide und Polyaminsäuren. Vorstufen sind z. B. Verbindungen, die durch metabolische Schritte in Osmolyte umgewandelt werden.

10



Vorzugsweise werden erfindungsgemäß als kompatible Solute Substanzen gewählt aus der Gruppe bestehend aus Pyrimidincarbonsäuren (wie Ectoin und Hydroxyectoin), Prolin, Betain, Glutamin, cyclisches Diphosphoglycerat, N.-Acetylornithin, Trimethylamine-N-oxid Di-myoinositol-phosphat (DIP), cyclisches 2,3-diphosphoglycerat (cDPG), 1,1-Diglycerin-Phosphat (DGP),  $\beta$ -Mannosylglycerat (Firoin),  $\beta$ -Mannosylglyceramid (Firoin-A) oder/und Di-mannosyl-di-inositolphosphat (DMIP) oder ein optisches Isomer, Derivat, z.B. eine Säure, ein Salz oder Ester dieser Verbindungen oder Kombinationen davon eingesetzt.

15



20

Dabei sind unter den Pyrimidincarbonsäuren insbesondere Ectoin ((S)-1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure) und Hydroxyectoin ((S,S)-1,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure und deren Derivate zu nennen. Diese Verbindungen stabilisieren Enzyme und andere Biomoleküle in wässrigen Lösungen und organischen Lösungsmitteln. Weiter stabilisieren sie insbesondere Enzyme gegen denaturierende Bedingungen, wie Salze, extreme pH-Werte, Tenside, Harnstoff, Guanidiniumchlorid und andere Verbindungen.

25

30

Ectoin und Ectoin-Derivate wie Hydroxyectoin können vorteilhaft in Arzneimitteln verwendet werden. Insbesondere kann Hydroxyectoin zur Herstellung eines Arzneimittels zur Behandlung von Hauterkrankungen eingesetzt werden. Andere Einsatzgebiete des Hydroxyectoins und anderer Ectoin-Derivate liegen typischerweise in Gebieten in denen z.B.

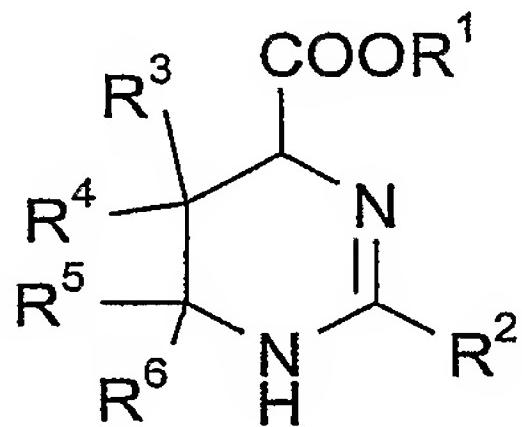
Trehalose als Zusatzstoff verwendet wird. So können Ectoin-Derivate, wie Hydroxyectoin, als Schutzstoff in getrockneten Hefe- und Bakterienzellen Verwendung finden. Auch pharmazeutische Produkte wie nicht glykosylierte, pharmazeutische wirksame Peptide und Proteine z.B. t-PA können mit Ectoin oder seinen Derivaten geschützt werden.

5

Unter den kosmetischen Anwendungen ist insbesondere die Verwendung von Ectoin und Ectoin-Derivaten zur Pflege von gealterter, trockener oder gereizter Haut zu nennen. So wird in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 671 161 insbesondere beschrieben, dass Ectoin und Hydroxyectoin in kosmetischen Zubereitungen wie Pudern, Seifen, tensidhaltigen Reinigungsprodukten, Lippenstiften, Rouge, Make-Ups, Pflegecremes und Sonnenschutzpräparaten eingesetzt werden.

15

Dabei wird vorzugsweise eine Pyrimidincarbonsäure gemäß der unten stehenden Formel VI eingesetzt,



VI

20

worin R<sup>1</sup> ein Rest H oder C1-8-Alkyl, R<sup>2</sup> ein Rest H oder C1-4-Alkyl und R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> sowie R<sup>6</sup> jeweils unabhängig voneinander ein Rest aus der Gruppe H, OH, NH<sub>2</sub> und C1-4-Alkyl sind. Bevorzugt werden Pyrimidincarbonsäuren eingesetzt, bei denen R<sup>2</sup> eine Methyl- oder eine Ethylgruppe ist und R<sup>1</sup> bzw. R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> H sind. Insbesondere bevorzugt werden die Pyrimidincarbonsäuren Ectoin ((S)-1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidin-carbonsäure) und Hydroxyectoin ((S, S)-1,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidin-carbonsäure) eingesetzt. Dabei enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen derartige Pyrimidincarbonsäuren vorzugsweise in Mengen bis zu 15 Gew.-%. Vorzugsweise werden die Pyrimidin-

25

carbonsäuren dabei in Verhältnissen von 100:1 bis 1:100 zu den Verbindungen der Formel I eingesetzt, wobei Verhältnisse im Bereich 1:10 bis 10:1 besonders bevorzugt sind.

5 Erfindungsgemäß insbesondere bevorzugt ist es dabei, wenn die kompatiblen Solute ausgewählt sind aus Di-myo-inositol-phosphat (DIP), cyclisches 2,3-diphosphoglycerat (cDPG), 1,1- Diglycerin-Phosphat (DGP),  $\beta$ -Mannosylglycerat (Firoin),  $\beta$ - Mannosylglyceramid (Firoin-A) oder/und Di-mannosyl-di-inositolphosphat (DMIP), Ectoin, Hydroxyectoin oder Mischungen davon.

10 Alle Verbindungen oder Komponenten, die in den Zubereitungen verwendet werden können, sind entweder bekannt und käuflich erwerbar oder können nach bekannten Verfahren synthetisiert werden.

15 Die eine oder die mehreren Verbindungen der Formel I können in der üblichen Weise in kosmetische oder dermatologische Zubereitungen eingearbeitet werden. Geeignet sind Zubereitungen für eine äußerliche Anwendung, beispielsweise als Creme, Lotion, Gel, oder als Lösung, die auf die Haut aufgesprührt werden kann. Für eine innerliche Anwendung sind Darreichungsformeln wie Kapseln, Dragees, Pulver, Tabletten-Lösungen oder Lösungen geeignet.

20 Als Anwendungsform der erfindungsgemäßen Zubereitungen seien z.B. genannt: Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, PIT-Emulsionen, Pasten, Salben, Gele, Cremes, Lotionen, Puder, Seifen, tensidhaltige Reinigungs-präparate, Öle, Aerosole und Sprays. Weitere Anwendungsformen sind z.B. Sticks, Shampoos und Duschbäder. Der Zubereitung können beliebige übliche Trägerstoffe, Hilfsstoffe und gegebenenfalls weitere Wirkstoffe zugesetzt werden.

30 Vorzuziehende Hilfsstoffe stammen aus der Gruppe der Konservierungs-stoffe, Antioxidantien, Stabilisatoren, Lösungsvermittler, Vitamine, Fär-bemittel, Geruchsverbesserer.

Salben, Pasten, Cremes und Gele können die üblichen Trägerstoffe enthalten, z.B. tierische und pflanzliche Fette, Wachse, Paraffine, Stärke, Tragant, Cellulosederivate, Polyethylenglykole, Silicone, Bentonite, Kieselsäure, Talkum und Zinkoxid oder Gemische dieser Stoffe.

5 Puder und Sprays können die üblichen Trägerstoffe enthalten, z.B. Milchzucker, Talkum, Kieselsäure, Aluminiumhydroxid, Calciumsilikat und Polyamid-Pulver oder Gemische dieser Stoffe. Sprays können zusätzlich die üblichen Treibmittel, z.B. Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Propan/Butan oder Dimethylether, enthalten.

10 Lösungen und Emulsionen können die üblichen Trägerstoffe wie Lösungsmittel, Lösungsvermittler und Emulgatoren, z.B. Wasser, Ethanol, Isopropanol, Ethylcarbonat, Ethylacetat, Benzylalkohol, Benzylbenzoat, Propylenglykol, 1,3-Butylglykol, Öle, insbesondere Baumwollsaatöl, Erdnussöl, Maiskeimöl, Olivenöl, Rizinusöl und Sesamöl, Glycerinfettsäureester, Polyethylenglykole und Fettsäureester des Sorbitans oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

15 20 Suspensionen können die üblichen Trägerstoffe wie flüssige Verdünnungsmittel, z.B. Wasser, Ethanol oder Propylenglykol, Suspendiermittel, z.B. ethoxylierte Isostearylalkohole, Polyoxyethylensorbitester und Polyoxyethylensorbitanester, mikrokristalline Cellulose, Aluminiumhydroxid, Bentonit, Agar-Agar und Tragant oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

30 Seifen können die üblichen Trägerstoffe wie Alkalosalze von Fettsäuren, Salze von Fettsäurehalbestern, Fettsäureeiweißhydrolysaten, Isothionate,

Lanolin, Fettalkohol, Pflanzenöle, Pflanzenextrakte, Glycerin, Zucker oder

Gemische dieser Stoffe enthalten.

35 Tensidhaltige Reinigungsprodukte können die üblichen Trägerstoffe wie Salze von Fettalkoholsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, Sulfobornsteinsäurehalbestern, Fettsäureeiweißhydrolysaten, Isothionate, Imidazoliniumderivate, Methyltaurate, Sarkosinate, Fettsäureamidethersulfate, Alkylamidobetaine, Fettalkohole, Fettsäureglyceride, Fettsäurediethanolamide,

pflanzliche und synthetische Öle, Lanolinderivate, ethoxylierte Glycerinfettsäureester oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

5 Gesichts- und Körperöle können die üblichen Trägerstoffe wie synthetische Öle wie Fettsäureester, Fettalkohole, Silikonöle, natürliche Öle wie Pflanzenöle und ölige Pflanzenauszüge, Paraffinöle, Lanolinöle oder Gemische dieser Stoffe enthalten.

10 Weitere typische kosmetische Anwendungsformen sind auch Lippenstifte, Lippenpflegestifte, Mascara, Eyeliner, Lidschatten, Rouge, Puder-, Emulsions- und Wachs-Make up sowie Sonnenschutz-, Prä-Sun- und After-Sun-Präparate.

15 Zu den bevorzugten erfindungsgemäßen Zubereitungsformen gehören insbesondere Emulsionen.

20 Erfindungsgemäße Emulsionen sind vorteilhaft und enthalten z. B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und einen Emulgator, wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Zubereitung verwendet wird.

Die Lipidphase kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- Mineralöle, Mineralwachse
- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, ferner natürliche Öle wie z. B. Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.

35 Die Ölphase der Emulsionen, Oleogele bzw. Hydrodispersionen oder Lipodispersionen im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorteilhaft

gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigtem und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäure und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexadecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyoleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylerucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z. B. Jojobaöl.

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnussöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylether.

Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C<sub>12</sub>-15-Alkylbenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C<sub>12</sub>-15-Alkylbenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C<sub>12</sub>-15-Alkylbenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

10 Vorteilhaft kann auch die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearan Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

15 Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

20 Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

Die wässrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethyleneglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z. B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z.B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus

der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

5 Insbesondere werden Gemisch der vorstehend genannten Lösemittel verwendet. Bei alkoholischen Lösemitteln kann Wasser ein weiterer Bestandteil sein.

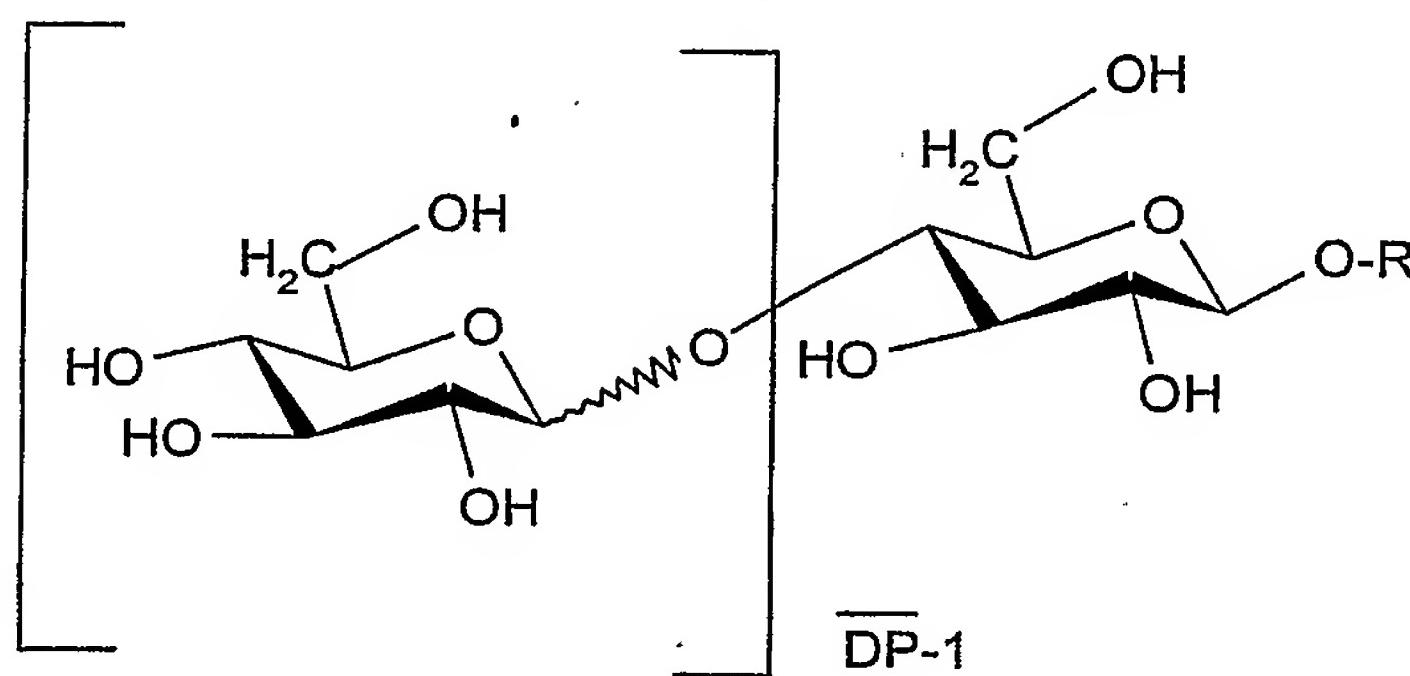
10 Erfindungsgemäße Emulsionen sind vorteilhaft und enthalten z. B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und einen Emulgator, wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Formu-

lierung verwendet wird.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen hydrophile Tenside.

20 Die hydrophilen Tenside werden bevorzugt gewählt aus der Gruppe der Alkylglucoside, der Acyllactylate, der Betaine sowie der Cocoampho-acetate.

25 Die Alkylglucoside werden ihrerseits vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Alkylglucoside, welche sich durch die Strukturformel



auszeichnen, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt und wobei  $\overline{DP}$  einen mittleren Glucosylierungsgrad von bis zu 2 bedeutet.

Der Wert  $\overline{DP}$  repräsentiert den Glucosidierungsgrad der erfindungsgemäß verwendeten Alkylglucoside und ist definiert als

$$5 \quad \overline{DP} = \frac{p_1}{100} \cdot 1 + \frac{p_2}{100} \cdot 2 + \frac{p_3}{100} \cdot 3 + \dots = \sum \frac{p_i}{100} \cdot i$$

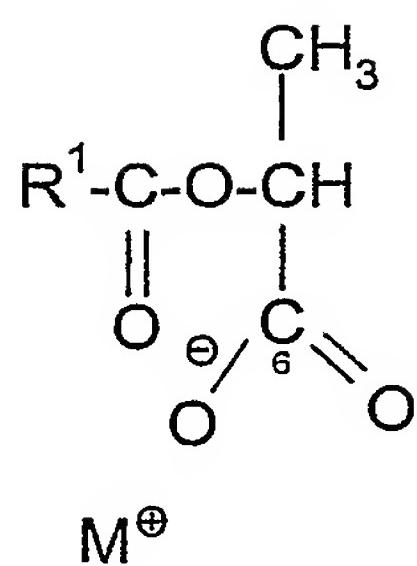
Dabei stellen  $p_1, p_2, p_3 \dots$  bzw.  $p_i$  den Anteil der einfach, zweifach dreifach ... i-fach glucosylierten Produkte in Gewichtsprozenten dar. Erfindungsgemäß vorteilhaft werden Produkte mit Glucosylierungsgraden von 1-2, insbesondere vorteilhaft von 1, 1 bis 1,5, ganz besonders vorteilhaft von 1,2-1,4, insbesondere von 1,3 gewählt.

Der Wert DP trägt den Umstande Rechnung, dass Alkylglucoside herstellungsbedingt in der Regel Gemische aus Mono- und Oligoglucosiden darstellen. Erfindungsgemäß vorteilhaft ist ein relativ hoher Gehalt an Monoglucosiden, typischerweise in der Größenordnung von 40-70 Gew.-%.

Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft verwendete Alkylglycoside werden gewählt aus der Gruppe Octylglucopyranosid, Nonylglucopyranosid, Decylglucopyranosid, Undecylglucopyranosid, Dodecylglucopyranosid, Tetradecylglucopyranosid und Hexadecylglucopyranosid.

Es ist ebenfalls von Vorteil, natürliche oder synthetische Roh- und Hilfsstoffe bzw. Gemische einzusetzen, welche sich durch einen wirksamen Gehalt an den erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffen auszeichnen, beispielsweise Plantaren® 1200 (Henkel KGaA), Oramix® NS 10 (Seppic).

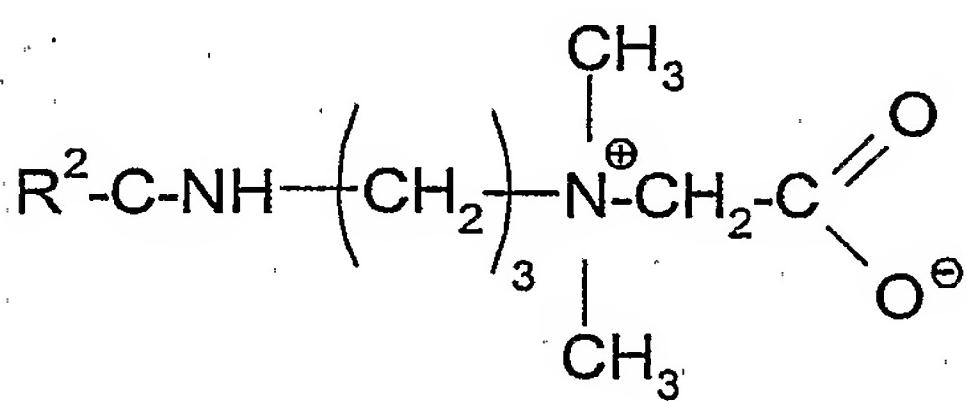
Die Acyllactylate werden ihrerseits vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Substanzen, welche sich durch die Strukturformel



auszeichnen, wobei  $\text{R}^1$  einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet und  $\text{M}^{\oplus}$  aus der Gruppe der Alkalionen sowie der Gruppe der mit einer oder mehreren Alkyl- und/oder mit einer oder mehreren Hydroxyalkylresten substituierten Ammoniumionen gewählt wird bzw. dem halben Äquivalent eines Erdalkalions entspricht.

Vorteilhaft ist beispielsweise Natriumisostearylactylat, beispielsweise das Produkt Pathionic® ISL von der Gesellschaft American Ingredients Company.

Die Betaine werden vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Substanzen, welche sich durch die Strukturformel



auszeichnen, wobei  $\text{R}^2$  einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Insbesondere vorteilhaft bedeutet  $\text{R}^2$  einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen.

Vorteilhaft ist beispielsweise Capramidopropylbetain, beispielsweise das Produkt Tego® Betain 810 von der Gesellschaft Th. Goldschmidt AG.

Als erfindungsgemäß vorteilhaftes Cocoamphoacetat wird beispielsweise Natriumcocoamphoacetat gewählt, wie es unter der Bezeichnung Miranol® Ultra C32 von der Gesellschaft Miranol Chemical Corp. erhältlich ist.

- 5 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind vorteilhaft dadurch gekennzeichnet, dass das oder die hydrophilen Tenside in Konzentrationen von 0,01-20 Gew.-% bevorzugt 0,05-10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1-5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegt oder vorliegen.
- 10 Zu Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.
- 15 Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen können in verschiedenen Formen vorliegen. So können sie z. B. eine Lösung, eine wasserfreie Zubereitung, eine Emulsion oder Mikroemulsion vom Typ Wasser-in-Öl (W/O) oder vom Typ Öl-in-Wasser (O/W), eine multiple Emulsion, beispielsweise vom Typ Waser-in-Öl-in-Wasser (W/O/W), ein Gel, einen festen Stift, eine Salbe oder auch ein Aerosol darstellen. Es ist auch vorteilhaft, Ectoine in verkapselter Form darzureichen, z. B. in Kollagenmatrices und anderen üblichen Verkapselungsmaterialien, z. B. als Celluloseverkapselungen, in Gelatine, Wachsmatrizes oder liposomal verkapselt. Insbesondere Wachsmatrizes wie sie in der DE-OS 43 08 282 beschrieben werden, haben sich als günstig herausgestellt. Bevorzugt werden Emulsionen. O/W-Emulsionen werden besonders bevorzugt. Emulsionen, W/O-Emulsionen und O/W-Emulsionen sind in üblicher Weise erhältlich.
- 20
- 25
- 30 Als Emulgatoren können beispielsweise die bekannten W/O- und O/W-Emulgatoren verwendet werden. Es ist vorteilhaft, weitere übliche Co-emulgatoren in den erfindungsgemäßen bevorzugten O/W-Emulsionen zu verwenden.
- 35 Erfindungsgemäß vorteilhaft werden als Co-Emulgatoren beispielsweise O/W-Emulgatoren gewählt, vornehmlich aus der Gruppe der Substanzen

mit HLB-Werten von 11-16, ganz besonders vorteilhaft mit HLB-Werten von 14,5-15,5, sofern die O/W-Emulgatoren gesättigte Reste R und R' aufweisen. Weisen die O/W-Emulgatoren ungesättigte Reste R und/oder R' auf, oder liegen Isoalkylderivate vor, so kann der bevorzugte HLB-Wert solcher Emulgatoren auch niedriger oder darüber liegen.

Es ist von Vorteil, die Fettalkoholethoxylate aus der Gruppe der ethoxylierten Stearylalkhole, Cetylalkohole, Cetylstearylalkohole (Cetearylalkohole) zu wählen. Insbesondere bevorzugt sind: Polyethylen-glycol(13)stearylether (Steareth-13), Polyethylenglycol(14)stearylether (Steareth-14), Polyethylenglycol(15)stearylether (Steareth-15), Polyethylenglycol(16)stearylether (Steareth-16), Polyethylenglycol(17)-stearylether (Steareth-17), Polyethylenglycol(18)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-19), Polyethylenglycol(20)-stearylether (Steareth-20), Polyethylenglycol(12)isostearylether (Isosteareth-12), Polyethylenglycol(13)isostearylether (Isosteareth-13), Polyethylenglycol(14)isostearylether (Isosteareth-14), Polyethylenglycol(15)isostearylether (Isosteareth-15), Polyethylenglycol(16)-isostearylether (Isosteareth-16), Polyethylenglycol(17)isostearylether (Isosteareth-17), Polyethylenglycol(18)isostearylether (Isosteareth-18), Polyethylenglycol(19)isostearylether (Isosteareth-19), Polyethylenglycol(20)isostearylether (Isosteareth-20), Polyethylenglycol(13)cetylether (Ceteth-13), Polyethylenglycol(14)cetylether (Ceteth-14), Polyethylenglycol(15)cetylether (Ceteth-15), Polyethylenglycol(16)cetylether (Ceteth-16), Polyethylenglycol(17)cetylether (Ceteth-17), Polyethylenglycol(18)-cetylether (Ceteth-18), Polyethylenglycol(19)cetylether (Ceteth-19), Polyethylenglycol(20)cetylether (Ceteth-20), Polyethylenglycol(13)isocetylether (Isoceteth-13), Polyethylenglycol(14)isocetylether (Isoceteth-14), Polyethylenglycol(15)isocetylether (Isoceteth-15), Polyethylenglycol(16)isocetylether (Isoceteth-16), Polyethylenglycol(17)-isocetylether (Isoceteth-17), Polyethylenglycol(18)isocetylether (Isoceteth-18), Polyethylenglycol(19)isocetylether (Isoceteth-19), Polyethylenglycol(20)isocetylether (Isoceteth-20), Polyethylenglycol(12)oleylether (Oleth-12), Polyethylenglycol(13)oleylether (Oleth-13), Polyethylenglycol(14)oleylether (Oleth-14), Polyethylenglycol(15)oleylether (Oleth-15), Polyethylenglycol(12)lauryl-ether (Laureth-12), Polyethylenglycol(12)-

isolaurylether (Isolaureth-12), Polyethylenglycol(13)cetylstearyl ether  
(Ceteareth-13), Polyethylenglycol(14)cetylstearyl ether (Ceteareth-14),  
Polyethylenglycol(15)cetylstearyl ether (Ceteareth-15), Polyethylenglycol(16)cetylstearyl ether (Ceteareth-16), Polyethylenglycol(17)-cetylstearyl ether (Ceteareth-17), Polyethylenglycol(18)cetylstearyl ether (Ceteareth-18), Polyethylenglycol(19)cetylstearyl ether (Ceteareth-19),  
Polyethylenglycol(20)cetylstearyl ether (Ceteareth-20).

Es ist ferner von Vorteil, die Fettsäureethoxylate aus folgender Gruppe zu wählen:

Polyethylenglycol(20)stearat, Polyethylenglycol(21)stearat,  
Polyethylenglycol(22)stearat, Polyethylenglycol(23)stearat,  
Polyethylenglycol(24)stearat, Polyethylenglycol(25)stearat,  
Polyethylenglycol(12)isostearat, Polyethylenglycol(13)isostearat,  
Polyethylenglycol(14)isostearat, Polyethylenglycol(15)isostearat,  
Polyethylenglycol(16)isostearat, Polyethylenglycol(17)isostearat,  
Polyethylenglycol(18)isostearat, Polyethylenglycol(19)isostearat,  
Polyethylenglycol(20)isostearat, Polyethylenglycol(21)isostearat,  
Polyethylenglycol(22)isostearat, Polyethylenglycol(23)isostearat,  
Polyethylenglycol(24)isostearat, Polyethylenglycol(25)isostearat,  
Polyethylenglycol(12)oleat, Polyethylenglycol(13)oleat,  
Polyethylenglycol(14)oleat, Polyethylenglycol(15)oleat,  
Polyethylenglycol(16)oleat, Polyethylenglycol(17)oleat,  
Polyethylenglycol(18)oleat, Polyethylenglycol(19)oleat,  
Polyethylenglycol(20)oleat,

Als ethoxylierte Alkylethercarbonsäure bzw. deren Salz kann vorteilhaft das Natriumlaureth-11-carboxylat verwendet werden. Als Alkylethersulfat kann Natrium Laureth-1-4-sulfat vorteilhaft verwendet werden. Als ethoxyliertes Cholesterinderivat kann vorteilhaft Polyethylenglycol(30)Cholesteryl ether verwendet werden. Auch Polyethylenglycol(25)Sojasterol hat sich bewährt. Als ethoxylierte Triglyceride können vorteilhaft die Polyethylenglycol(60) Evening Primrose Glycerides verwendet werden (Evening Primrose = Nachtkerze).

5 Weiterhin ist von Vorteil, die Polyethylenglycolglycerinfettsäureester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(21)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(22)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(23)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(6)glycerylcaprat/cprinat, Polyethylenglycol-(20)glyceryloleat, Polyethylenglycol(20)glycerylisostearat, Polyethylenglycol(18)glyceryloleat(cocoat zu wählen.

10 Es ist ebenfalls günstig, die Sorbitanester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)sorbitanmonolaurat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonostearat,

Polyethylenglycol(20)sorbitanmonoisostearat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonopalmitat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonooleat zu wählen.

15 Als fakultative, dennoch erfindungsgemäß gegebenenfalls vorteilhafte W/O-Emulgatoren können eingesetzt werden:

20 Fettalkohole mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, Monoglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atome, Diglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Monoglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Diglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen, Propylenglycolester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen sowie Sorbitanester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12-18 C-Atomen.

30 Insbesondere vorteilhafte W/O-Emulgatoren sind Glycerylmonostearat, Glycerylmonoisostearat, Glycerylmonomyristat, Glycerylmonooleat,

Diglycerylmonostearat, Diglycerylmonoisostearat, Propylenglycol-

monostearat, Propylenglycolmonoisostearat, Propylenglycolmonocaprylat, Propylenglycolmonolaurat, Sorbitanmonoisostearat, Sorbitanmonolaurat,

5 Sorbitanmonocaprylat, Sorbitanmonoisooleat, Saccharosedistearat, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol, Behenylalkohol, Isobehenylalkohol, Selachylalkohol, Chimylalkohol, Polyethylenglycol(2)stearylether (Steareth-2), Glycerylmonolaurat, Glycerylmonocaprinat, Glycerylmonocaprylat.

10 Erfindungsgemäß bevorzugte Zubereitungen eignen sich besonders zum Schutz menschlicher Haut gegen Alterungsprozesse sowie vor oxidativem Stress, d.h. gegen Schädigungen durch Radikale, wie sie z.B. durch Sonneneinstrahlung, Wärme oder andere Einflüsse erzeugt werden. Dabei liegt sie in verschiedenen, für diese Anwendung üblicherweise verwendeten Darreichungsformen vor. So kann sie insbesondere als Lotion oder Emulsion, wie als Creme oder Milch (O/W, W/O, O/W/O, W/O/W), in Form ölig-alkoholischer, ölig-wässriger oder wässrig-alkoholischer Gele bzw. Lösungen, als feste Stifte vorliegen oder als Aerosol konfektioniert sein.

15 Die Zubereitung kann kosmetische Adjuvantien enthalten, welche in dieser Art von Zubereitungen üblicherweise verwendet werden, wie z.B. Verdickungsmittel, weichmachende Mittel, Befeuchtungsmittel, grenzflächenaktive Mittel, Emulgatoren, Konservierungsmittel, Mittel gegen Schaumbildung, Parfums, Wachse, Lanolin, Treibmittel, Farbstoffe und/oder Pigmente, welche das Mittel selbst oder die Haut färben, und andere in der Kosmetik gewöhnlich verwendete Ingredienzien.

20 Man kann als Dispersions- bzw. Solubilisierungsmittel ein Öl, Wachs oder sonstigen Fettkörper, einen niedrigen Monoalkohol oder ein niedriges Polyol oder Mischungen davon verwenden. Zu den besonders bevorzugten Monoalkoholen oder Polyolen zählen Ethanol, i-Propanol, Propylenglykol, Glycerin und Sorbit.

25 Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist eine Emulsion, welche als Schutzcreme oder -milch vorliegt und außer der oder den Verbindungen der Formel I beispielsweise Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester, insbesondere Triglyceride von Fettsäuren, Lanolin, natürliche

und synthetische Öle oder Wachse und Emulgatoren in Anwesenheit von Wasser enthält.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen stellen ölige Lotionen auf Basis von natürlichen oder synthetischen Ölen und Wachsen, Lanolin, Fettsäureestern, insbesondere Triglyceriden von Fettsäuren, oder ölig-alkoholische Lotionen auf Basis eines Niedrigalkohols, wie Ethanol, oder eines Glycerols, wie Propylenglykol, und/oder eines Polyols, wie Glycerin, und Ölen, Wachsen und Fettsäureestern, wie Triglyceriden von Fettsäuren, dar.

Die erfindungsgemäße Zubereitung kann auch als alkoholisches Gel vorliegen, welches einen oder mehrere Niedrigalkohole oder –polyole, wie Ethanol, Propylenglykol oder Glycerin, und ein Verdickungsmittel, wie Kieselerde umfaßt. Die ölig-alkoholischen Gele enthalten außerdem natürliches oder synthetisches Öl oder Wachs.

Die festen Stifte bestehen aus natürlichen oder synthetischen Wachsen und Ölen, Fettalkoholen, Fettsäuren, Fettsäureestern, Lanolin und anderen Fettkörpern.

Ist eine Zubereitung als Aerosol konfektioniert, verwendet man in der Regel die üblichen Treibmittel, wie Alkane, Fluoralkane und Chlorfluoralkane.

Die kosmetische Zubereitung kann auch zum Schutz der Haare gegen fotochemische Schäden verwendet werden, um Veränderungen von Farbnuancen, ein Entfärbten oder Schäden mechanischer Art zu verhindern. In diesem Fall erfolgt geeignet eine Konfektionierung als Shampoo, Lotion, Gel oder Emulsion zum Ausspülen, wobei die jeweilige Zubereitung vor oder nach dem Shampponieren, vor oder nach dem Färben oder Entfärbten bzw. vor oder nach der Dauerwelle aufgetragen wird. Es kann auch eine Zubereitung als Lotion oder Gel zum Frisieren und Behandeln, als Lotion oder Gel zum Bürsten oder Legen einer Wasserwelle, als Haarlack, Dauerwellenmittel, Färbe- oder Entfärbemittel der Haare gewählt werden. Die Zubereitung mit Lichtschutzeigenschaften

kann außer der oder den Verbindungen der Formel I verschiedene, in diesem Mitteltyp verwendete Adjuvantien enthalten, wie Grenzflächen aktive Mittel, Verdickungsmittel, Polymere, weichmachende Mittel, Konservierungsmittel, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel, Silikonderivate, Öle, Wachse, Antifettmittel, Farbstoffe und/oder Pigmente, die das Mittel selbst oder die Haare färben oder andere für die Haarpflege üblicherweise verwendete Ingredienzen.

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind ein Verfahren zur Herstellung einer Zubereitung, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens eine Verbindung der Formel I mit Resten wie oben beschrieben mit einem kosmetisch oder dermatologisch oder für nahrungsmittel geeigneten Träger vermischt wird, und die Verwendung einer Verbindung der Formel I zur Herstellung einer Zubereitung mit antioxidanten Eigenschaften.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können dabei mit Hilfe von Techniken hergestellt werden, die dem Fachmann wohl bekannt sind.

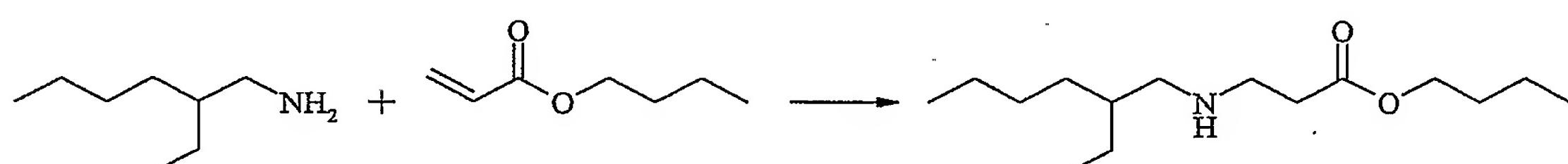
Das Vermischen kann ein Lösen, Emulgieren oder Dispergieren der Verbindung gemäß Formel I in dem Träger zur Folge haben.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. die Erfindung ist im gesamten beanspruchten Bereich ausführbar und nicht auf die hier genannten Beispiele beschränkt.

## Beispiele

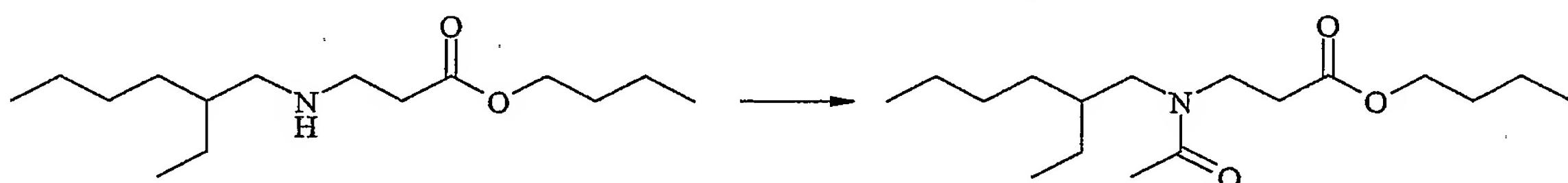
**Beispiel 1 Herstellung von N-Acetyl-N-(2-ethylhexyl)-3-amino-propansäure-butylester**

5



In einem 1 L Vierhalskolben werden 0,78 Mol (100,2 g) 2-Ethyl-hexylamin unter Stickstoff vorgelegt und in einem Eisbad auf ~ 0°C gekühlt. In ca. 30 Minuten werden unter Rühren 1,56 Mol (202,1 g) Ethylacrylat zugetropft, wobei die Innentemperatur nicht über 5°C ansteigt. Das klare, farblose Reaktionsgemisch wird noch eine Stunde nachgerührt. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum destilliert, um nicht umgesetztes Ethylacrylat und 2-Ethylhexylamin abzutrennen. Ausbeute: 191,6 g (88 % gehaltskorrigiert) Produkt (GC-Gehalt ~ 93,0 %)

15



25

30

In einem 500 ml Vierhalskolben werden 0,69 Mol (191 g) 3-(2-Ethyl-hexyl)-amino-propansäure-butylester unter Stickstoff vorgelegt und in einem Eisbad auf ~ 0°C gekühlt. In ca. 20 Minuten werden 0,92 Mol (93,9 g) Essigsäureanhydrid zugetropft. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich bis zum Ende der Zugabe auf ~ 22°C. Zum Vervollständigen der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch in einem Ölbad auf ~ 120°C erhitzt und bei dieser Temperatur ca. 1 Stunde nachgerührt. Die Reaktionslösung wird abgekühlt, bei ~ 75°C werden 0,22 Mol (4 g) Wasser zugegeben, um das überschüssige Acetanhydrid zu hydrolysieren. Es wird unter langsamem Abkühlen eine weitere Stunde nachgerührt. Anschließend wird die ent-

standene Essigsäure im Vakuum abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird zur weiteren Aufreinigung über 900 g Aluminiumoxid neutral mit *tert*-Butyl-methyl-ether chromatographiert. Die produkthaltigen Fraktionen werden vereint und zum Rückstand aufkonzentriert. Das Produkt wird anschließend im Hochvakuum entgast. Ausbeute: 148,0 g (72 % gehaltskorrigiert) Produkt (GC-Gehalt ~ 99,9 %)

5

Analog werden nach dem beschriebenen Prinzip die folgenden Verbindungen aus den entsprechend modifizierten Edukten hergestellt:

- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäureethylester,
- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Dodecyl)-3-aminopropansäureethylester,
- N-Acetyl-N-(Dodecyl)-3-aminopropansäurebutylester,
- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Butyl)-3-aminopropansäurebutylester,
- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäurebutylester,
- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Dodecyl)-3-aminopropan-säurebutylester,
- N-Acetyl-N-(Butyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester,
- N-Acetyl-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester,
- N-Acetyl-N-(Dodecyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester,
- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Butyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester,
- N-(2-Ethylhexoyl)-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester,
- N-(2-Ethylhexoyl)-N-Dodecyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester.

15

20

**Beispiel 2: Flüssigkeit**

	Inhaltsstoff (INCI)	[%]
5	A N-Acetyl-N-(2-ethylhexyl)-3-amino-propansäure-butylester POLYSORBATE 80 ACRYLATES/C10-30 ALKYL ACRYLATE CROSSLINKER	25 0.20 0.20
10	PARFUM	q.s.
15	B Ethanol 96% AQUA (WATER) PROPYLENE GLYCOL	20.00 ad 100 10.00
20	C SODIUM HYDROXIDE	q.s.

**Herstellung:**

Phasen A und B werden getrennt gemischt, Phase A wird zu Phase B unter Rühren gegeben. Mittels Phase C wird der pH eingestellt und homogenisiert.

**Beispiel 3: O/W After Sun Lotion**

	Inhaltsstoff (INCI)	[%]
25	A N-(2-Ethylhexoyl)-N-(2-ethylhexyl)-3-amino propansäureethylester	10.00
30	BISABOLOL	0.30
35	CETEARYL ALCOHOL, CETEARYL GLUCOSIDE	4.00
	CAPRYLIC/CAPRIC TRIGLYCERIDE	2.00
	CYCLOPENTASILOXANE	2.00
	DIMETHICONE	1.00
	B AQUA (WATER)	ad 100
	GLYCERIN	3.00

	Konservierungsmittel	q.s.
	CITRIC ACID	0.07
	DISODIUM PHOSPHATE	0.59
	<b>C</b>	
5	XANTHAN GUM	0.50

**Herstellung:**

Phasen A und B werden getrennt auf 75°C erhitzt, Phase C wird langsam zu B gegeben und homogenisiert. Anschließend wird bei 75°C A zu B/C gegeben und homogenisiert.

**Beispiel 4: wässriges Gel**

15	Inhaltsstoff (INCI)	[%]
	<b>A</b>	
	PROPYLENE GLYCOL	5.00
	ALLANTOIN	0.20
	AQUA (WATER)	ad 100
20	<b>B</b>	
	CARBOMER	33.30
	<b>C</b>	
	Triethanolamine	3.00
	<b>D</b>	
25	N-(2-Ethylhexoyl)-N-(2-ethylhexyl)-3-amino propansäureethylester	10.00

**Herstellung:**

Phase A wird auf 75°C erhitzt und langsam zu B gegeben. Anschließend wird C zu A/B gegeben und homogenisiert. Danach wird D zugegeben.

**Beispiel 5: Spray**

	Inhaltsstoff (INCI)	[%]
5	A	
	N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Dodecyl)-3-aminopropansäureethylester	20.00
	PEG-8	5.00
	PPG-15 STEARYL ETHER	3.00
	PARFUM	0.30
	B	
	ALCOHOL	35.00
	PEG-32	4.00
	POLYSORBATE 20	1.50
	AQUA (WATER)	ad 100

15

## Herstellung:

Phase B wird langsam zu A gegeben und homogenisiert.

20

**Beispiel 6: Roll on**

	Inhaltsstoff (INCI)	[%]
25	A	
	N-Acetyl-N-(Butyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester	20.00
	PEG-8	5.00
	PPG-15 STEARYL ETHER	3.00
	PARFUM	0.30
	B	
30	ALCOHOL	35.00
	PEG-32	4.00
	POLYSORBATE 20	1.50

CARBOMER	10.00
AQUA (WATER)	ad 100
<b>C</b>	
TRIETHANOLAMINE	0.30

5

**Herstellung:**

Phasen A und B werden getrennt gemischt, Phase B wird zu Phase A unter Rühren gegeben. Mittels Phase C wird der pH eingestellt und anschließend homogenisiert.

10

**Beispiel 7: Creme**

Inhaltsstoff (INCI)	[%]
<b>A</b>	
N-Acetyl-N-(Butyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester	20.00
CETEARYL ALCOHOL, CETEARYL GLUCOSIDE	4.00
CARBOMER	0.25
<b>B</b>	
Konservierungsmittel	q.s.
GLYCERIN	3.00
XANTHAN GUM	0.50
AQUA (WATER)	ad 100
<b>C</b>	
TRIETHANOLAMINE	q.s.

**Herstellung:**

Phasen A und B werden auf 70°C erhitzt, A wird langsam zu B gegeben. Mittels Phase C wird der pH eingestellt und anschließend homogenisiert.

30

**Beispiel 8: Creme**

	Inhaltsstoff (INCI)	[%]
	<b>A</b>	
5	N-Acetyl-N-(Butyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester	20.00
	CETEARYL ALCOHOL, CETEARYL GLUCOSIDE	4.00
	CARBOMER	0.40
	OLEYL ERUCATE	1.00
	CYCLOPENTASILOXANE	1.00
	DIBUTYL ADIPATE	1.00
	ISOPROPYL PALMITATE	1.00
	<b>B</b>	
15	GLYCERIN	3.00
	XANTHAN GUM	0.20
	Konservierungsmittel	q.s.
	AQUA (WATER)	ad 100
	<b>C</b>	
	TRIETHANOLAMINE	q.s.

Herstellung:

20 Phasen A und B werden auf 70°C erhitzt, A wird langsam zu B gegeben.  
Mittels Phase C wird der pH eingestellt und anschließend homogenisiert.

**Beispiel 9: Tarnfarbe**

	Inhaltsstoff (INCI)	[%]
	<b>A</b>	
30	CI 77499 (IRON OXIDES), MICA	15.00
	TALC	15.00
	<b>B</b>	
	C18-36 ACID TRIGLYCERIDE	12.00

- 51 -

	TRIBEHENIN	3.00
	CAPRYLIC/CAPRIC TRIGLYCERIDE	7.00
	STEARIC ACID	3.00
	PEG-8, TOCOPHEROL, ASCORBYL	0.10
5	PALMITATE, ASCORBIC ACID, CITRIC ACID	
	Konservierungsmittel	q.s.
	PPG-2 MYRISTYL ETHER PROPIONATE	ad 100
	N-Acetyl-N-(Butyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester	20.00

**Herstellung:**

Phase A wird gemischt langsam zu der auf 80°C erhitzten Phase B gegeben.

15

**Beispiel 10: Sonnenschutzmittel (SPF: 32)**

	Inhaltsstoff (INCI)	[%]
	<b>A</b>	
	N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Butyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester	7.50
20	ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE, BHT	7.50
	OCTOCRYLENE	10.00
	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	0.90
	BENZOPHENONE-3	1.10
	GLYCERYL STEARATE, PEG-100 STEARATE	3.20
25	COCO-GLUCOSIDE, COCONUT ALCOHOL	1.30
	DIBUTYL ADIPATE	5.50
	TOCOPHERYL ACETATE	0.25
	<b>B</b>	
	LAURETH-7, POLYACRYLAMIDE, C13-14-ISOPARAFFIN	1.20
30	<b>C</b>	
	GLYCERIN	7.00

	XANTHAN GUM	0.15
	MAGNESIUM ALUMINUM SILICATE	0.60
	DISODIUM EDTA	0.10
	AQUA (WATER)	ad 100
5	<b>D</b>	
	Konservierungsmittel	q.s.
	PARFUM	0.20
	<b>E</b>	
	TROMETHAMINE	q.s.

**Herstellung:**

Alle Phasen werden getrennt zubereitet. Phase C: Xanthan Gum und Magnesium Aluminium Silicat werden auf 75-80°C erhitzt und mit den übrigen Bestandteilen vermischt. Phase A wird bei 75°C zu Phase C gegeben. Nach Homogenisieren wird Phase B bei 60°C zugegeben. Nach Homogenisieren wird Phase D bei 40°C zugegeben. Danach wird Phase E zugegeben (pH = 6,5).

20

**Beispiel 11: Sonnenschutzmittel (SPF: 43,6)**

	Inhaltsstoff (INCI)	[%]
	<b>A</b>	
	N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Butyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester	10.00
25	TOCOPHERYL ACETATE	0.25
	ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE, BHT	7.50
	OCTOCRYLENE	10.00
	BUTYL METHOXYDIBENZOYLMETHANE	0.90
	BENZOPHENONE-3	1.10
30	GLYCERYL STEARATE, PEG-100 STEARATE	3.20
	COCO-GLUCOSIDE, COCONUT ALCOHOL	1.30

	DIBUTYL ADIPATE	3.00
	<b>B</b>	
	LAURETH-7, POLYACRYLAMIDE, C13-14-ISOPARAFFIN	1.20
	Cyclopentasiloxane	5.00
5	<b>C</b>	
	GLYCERIN	7.00
	XANTHAN GUM	0.15
	MAGNESIUM ALUMINUM SILICATE	0.60
	DISODIUM EDTA	0.10
	AQUA (WATER)	ad 100
	<b>D</b>	
	Konservierungsmittel	q.s.
	PARFUM	0.20
	<b>E</b>	
15	TROMETHAMINE	q.s.

## Herstellung:

Alle Phasen werden getrennt zubereitet. Phase C: Xanthan Gum und Magnesium Aluminium Silicat werden auf 75-80°C erhitzt und mit den übrigen Bestandteilen vermischt. Phase A wird bei 75°C zu Phase C gegeben. Nach Homogenisieren wird Phase B bei 60°C zugegeben. Nach Homogenisieren wird Phase D bei 40°C zugegeben. Danach wird Phase E zugegeben (pH = 6,5).

25

**Beispiel 12: Sonnenschutzmittel (SPF: 28,3)**

	Inhaltsstoff (INCI)	[%]
	<b>A</b>	
30	PROPYLENE GLYCOL	2.00
	AQUA (WATER)	ad 100

	CARBOMER	0.30
	<b>B</b>	
	N-(2-Ethylhexyl)-N-(Butyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester	7.50
	GLYCERYL STEARATE, PEG-100 STEARATE	2.00
5	BENZOPHENONE-3	5.00
	ETHYLHEXYL SALICYLATE	5.00
	ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE, BHT	10.00
	4-METHYLBENZYLIDENE CAMPHOR	2.00
	ISOPROPYL PALMITATE	1.00
	CETYL PEG/PPG-10/1 DIMETHICONE	2.00
	CYCLOPENTASILOXANE	1.00
	TRIMETHYLSILOXYSILICATE, DIMETHICONE	1.00
	<b>C</b>	
	Konservierungsmittel	q.s.
15	PARFUM	q.s.
	TRIETHANOLAMINE	0.30

## Herstellung:

Phasen A und B werden auf 75°C erhitzt, B wird langsam zu A gegeben.  
 20 Phase C wird bei 40°C zugegeben und anschließend homogenisiert.

**Beispiel 13: Sonnenschutzmittel (SPF: 28,3)**

	Inhaltsstoff (INCI)	[%]
25	<b>A</b>	
	PROPYLENE GLYCOL	2.00
	AQUA (WATER)	ad 100
	CARBOMER	0.30
	<b>B</b>	
30	N-(2-Ethylhexyl)-N-(Acetyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester	10.00
	GLYCERYL STEARATE, PEG-100 STEARATE	2.00

	BENZOPHENONE-3	5.00
	ETHYLHEXYL SALICYLATE	5.00
	ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE, BHT	10.00
	4-METHYLBENZYLIDENE CAMPHOR	2.00
5	ISOPROPYL PALMITATE	1.00
	CETYL PEG/PPG-10/1 DIMETHICONE	2.00
	CYCLOPENTASILOXANE	1.00
	TRIMETHYLSILOXYSILICATE, DIMETHICONE	1.00
	<b>C</b>	
	Konservierungsmittel	q.s.
	PARFUM	q.s.
	TRIETHANOLAMINE	0.30

## Herstellung:

15 Phasen A und B werden auf 75°C erhitzt, B wird langsam zu A gegeben.  
Phase C wird bei 40°C zugegeben und anschließend homogenisiert.

**Beispiel 14: Spray**

	Inhaltsstoff (INCI)	[%]
20	<b>A</b>	
	N-(2-Ethylhexyl)-N-(Acetyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester	6.25
	BENZOPHENONE-3	1.50
25	ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE, BHT	3.50
	DICAPRYLYL CARBONATE	0.50
	DECYL OLEATE	0.25
	POLYGLYCERYL-3 METHYLGLUCOSE DISTEARATE	1.00
	ISOPROPYL PALMITATE	0.50
30	<b>B</b>	
	AQUA (WATER)	ad 100

	GLYCERIN	3.00
	Konservierungsmittel	q.s.
	CARBOMER	0.10
	SODIUM HYDROXIDE	0.25
5	<b>C</b>	
	PARFUM	0.20

**Herstellung:**

Phasen A und B werden auf 80°C erhitzt, A wird langsam zu B gegeben.  
 Phase C wird bei 40°C zugegeben und anschließend homogenisiert.

**Beispiel 15: Spray**

	Inhaltsstoff (INCI)	[%]
15	<b>A</b>	
	N-(2-Ethylhexyl)-N-(2-Ethylhexoyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester	7.50
	BENZOPHENONE-3	1.50
	ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE, BHT	3.50
20	DICAPRYLYL CARBONATE	0.50
	DECYL OLEATE	0.25
	POLYGLYCERYL-3 METHYLGLUCOSE DISTEARATE	1.00
	ISOPROPYL PALMITATE	0.50
	DIETHYLHEXYL CARBONATE	0.50
25	<b>B</b>	
	AQUA (WATER)	ad 100
	GLYCERIN	3.00
	Konservierungsmittel	q.s.
	CARBOMER	0.10
30	SODIUM HYDROXIDE	0.25
	<b>C</b>	

PARFUM	0.20
--------	------

**Herstellung:**

Phasen A und B werden auf 80°C erhitzt, A wird langsam zu B gegeben.

5

Phase C wird bei 40°C zugegeben und anschließend homogenisiert.

**Beispiel 16: Spray**

	Inhaltsstoff (INCI)	[%]
	<b>A</b>	
	N-(2-Ethylhexoyl)-N-(2-ethylhexyl)-3-amino propansäureethylester	25.00
	STEARETH-21	2.50
15	Arlatone 985	5.00
	PARAFFINUM LIQUIDUM (MINERAL OIL)	5.00
	DIMETHICONE	1.00
	MYRISTYL ALCOHOL	4.00
	<b>B</b>	
20	AQUA (WATER)	ad 100
	GLYCERIN	3.00
	CARBOMER	1.00
	<b>C</b>	
	Konservierungsmittel	q.s.
25	<b>D</b>	
	TROMETHAMINE	0.10
	AQUA (WATER)	1.00

**Herstellung:**

Phase A wird auf 75°C erhitzt und langsam zu B gegeben. Anschließend wird C zu A/B gegeben und homogenisiert. Danach wird D zur Einstellung des pH-Wertes zugegeben.

5

### **Beispiel 17: Spray**

Inhaltsstoff (INCI)	[%]
<b>A</b>	
N-(2-Ethylhexoyl)-N-(2-ethylhexyl)-3-amino propansäureethylester	22.50
STEARETH-21	2.00
Arlatone 985	4.00
PARAFFINUM LIQUIDUM (MINERAL OIL)	7.50
DIMETHICONE	1.00
MYRISTYL ALCOHOL	4.00
<b>B</b>	
AQUA (WATER)	ad 100
GLYCERIN	3.00
CARBOMER	0.10
<b>C</b>	
Konservierungsmittel	q.s.
<b>D</b>	
TROMETHAMINE	0.15
AQUA (WATER)	1.50

#### **Herstellung:**

Phase A wird auf 75°C erhitzt und langsam zu B gegeben. Anschließend wird C zu A/B gegeben und homogenisiert. Danach wird D zur Einstellung des pH-Wertes zugegeben.

30

**Beispiel 18: Emulsion**

	Inhaltsstoff (INCI)	[%]
5	<b>A</b>	
	N-(2-Ethylhexoyl)-N-(dodecyl)-3-amino propansäureethylester	25.00
	MYRISTYL ALCOHOL, MYRISTYL GLUCOSIDE	5.00
	ISOSTEARYL ISOSTEARATE	2.00
	CETYL ALCOHOL	2.00
	<b>B</b>	
	AQUA (WATER)	ad 100
	CARBOMER	0.40
	<b>C</b>	
15	SODIUM HYDROXIDE	q.s.
	<b>D</b>	
	Konservierungsmittel	q.s.
	PARFUM	q.s.
20	Herstellung:	
	Phase A wird auf 80°C erhitzt und langsam zu B (75°C) gegeben. Anschließend wird C zu A/B gegeben und homogenisiert. Danach wird D zugegeben.	
25		

**Beispiel 19: O/W After Sun Lotion**

	Inhaltsstoff (INCI)	[%]
30	<b>A</b>	
	N-(2-Ethylhexoyl)-N-(2-ethylhexyl)-3-amino propansäureethylester	10.00

	BISABOLOL	0.30
	CETEARYL ALCOHOL, CETEARYL	4.00
	GLUCOSIDE	
	CAPRYLIC/CAPRIC TRIGLYCERIDE	2.00
5	CYCLOPENTASILOXANE	2.00
	DIMETHICONE	1.00
	<b>B</b>	
	AQUA (WATER)	ad 100
	GLYCERIN	3.00
	Konservierungsmittel	q.s.
	<b>C</b>	
	XANTHAN GUM	0.50

Herstellung:

15 Phasen A und B werden getrennt auf 75°C erhitzt, Phase C wird langsam zu B gegeben und homogenisiert. Anschließend wird bei 75°C A zu B/C gegeben und homogenisiert.

20

### Beispiel 20: Zubereitungen

25

Im folgenden werden beispielhaft Rezepturen für kosmetische Zubereitungen angegeben, die Verbindungen gemäß Formel I enthalten. Im übrigen sind die INCI-Bezeichnungen der handelsüblichen Verbindungen angegeben.

30

UV-Pearl , OMC steht für die Zubereitung mit der INCI-Bezeichnung: Water (for EU: Aqua), Ethylhexyl Methoxycinnamate, Silica, PVP, Chlorphenesin, BHT; diese Zubereitung ist im Handel unter der Bezeichnung Eusolex®UV Pearl™OMC von der Merck KGaA, Darmstadt erhältlich.

Die anderen in den Tabellen angegebenen UV-Pearl sind jeweils analog zusammengesetzt, wobei OMC gegen die angegebenen UV-Filter ausgetauscht wurde.

5

Tabelle 1 W/O-Emulsionen (Zahlen in Gew.-%)

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	1-19	1-20	1-21	1-22	1-23	1-24	1-25	1-26	1-27	1-28	1-29
Titanium dioxide		2	5							3	3
Benzylidene malonate polysiloxane				1					1	1	
Zinc oxide								5	2		
N-(2-Ethylhexoyl)-N-(2-ethylhexyl)- 3-amino-propansäureethylester	5	5	5	5	7	5	5	5	5	5	8
UV-Pearl , OCR		10									5
UV-Pearl, EthylhexylDimethylPABA			10								
UV-Pearl, Homosalate				10							
UV-Pearl, Ethylhexyl salicylate					10						
UV-Pearl , OMC, BP-3						10					
UV-Pearl , OCR, BP-3							10				
UV-Pearl, Ethylhexyl Dimethyl PABA, BP-3								10			
UV-Pearl, Homosalate, BP-3									10		
UV-Pearl, Ethylhexyl salicylate, BP- 3										10	
BMDBM											2
UV-Pearl      OMC,      4- 25											
Methylbenzylidene Camphor											
Polyglyceryl-3-Dimerate	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Cera Alba	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Hydrogenated Castor Oil	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Paraffinium Liquidum	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Caprylic/Capric Triglyceride	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Hexyl Laurate	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
PVP/Eicosene Copolymer	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Propylene Glycol	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Magnesium Sulfate	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Tocopherol	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Tocopheryl Acetate	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Cyclomethicone	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Propylparabene	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Methylparabene	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Water								ad 100			

Tabelle 2: O/W-Emulsionen, Zahlen in Gew.-%

Tabelle 2 (Fortsetzung)

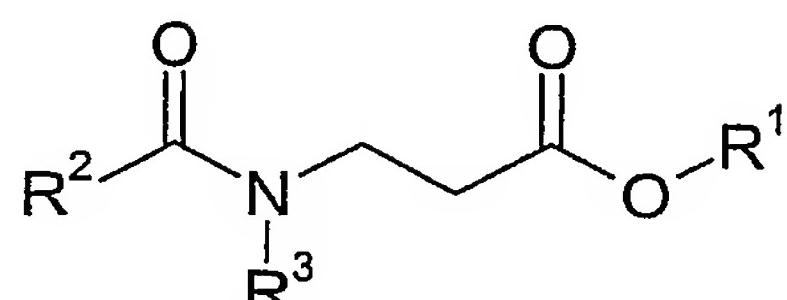
## Tabelle 2 (Fortsetzung)

Tabelle 3: Gele, Zahlen in Gew.-%

### Patentansprüche

1. Verwendung einer Verbindung der Formel I

5



I

wobei  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus

- 10
- geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkylgruppen,
  - geradkettigen oder verzweigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkenylgruppen,
  - geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Hydroxyalkylgruppen,  
wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann,  
und/oder
  - C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkylgruppen und/oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>- Cycloalkenylgruppen, wobei die Ringe jeweils auch durch -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- Gruppen mit n = 1 bis 3 überbrückt sein können
- 15
- als Formulierungshilfsmittel bei der Herstellung kosmetischer oder dermatologischer Zubereitungen.

15

2. Verwendung nach Anspruch 1 einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, wobei das Formulierungshilfsmittel als Lösungsvermittler dient.
- 25
3. Verwendung nach Anspruch 1 einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, wobei das Formulierungshilfsmittel als Penetrationsverbesserer dient.
- 30
4. Verwendung nach Anspruch 1 einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, wobei das Formulierungshilfsmittel als Wirkungsverstärker dient.

5. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass 3-(Acetyl-butyl-amino)-propionsäure-ethylester von den Verbindungen der Formel I ausgenommen ist.

5

6. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecan, n-Hecadecan, n-Octadecan, n-Eicosan, n-Docosan und n-Tetracosan, wobei R<sup>1</sup> vorzugsweise steht für 2-Ethyl-hexyl und/oder R<sup>3</sup> vorzugsweise steht für n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Decyl oder n-Dodecyl.

10

15

7. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>2</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe, welche die Elemente Methyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Pentyl, n-Heptyl, 1-Ethyl-pentyl, n-Nonyl, n-Undecyl enthält, wobei R<sup>2</sup> bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe, welche die Elemente Methyl, 1-Ethyl-pentyl, n-Nonyl und n-Undecyl enthält.

20

25

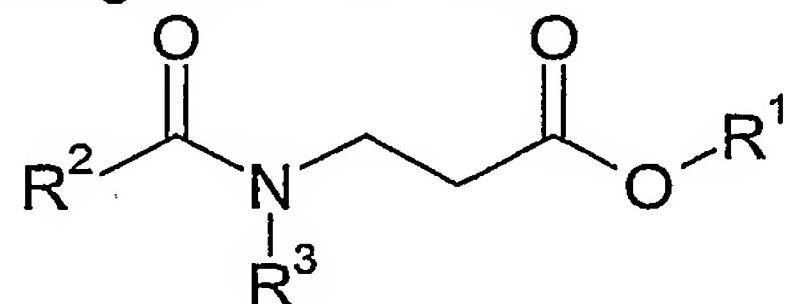
8. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach Formel I ausgewählt ist aus den Verbindungen N-Acetyl-N-(2-Ethylhexyl)-3-aminopropansäureethylester, N-Acetyl-N-(Dodecyl)-3-aminopropan-säureethylester, N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Butyl)-3-aminopropan-säureethylester, N-Acetyl-N-(Butyl)-3-aminopropansäurebutylester, N-(2-Ethylhexoyl)-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäureethylester, N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Dodecyl)-3-aminopropansäureethylester, N-Acetyl-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäurebutylester, N-Acetyl-N-(Dodecyl)-3-aminopropansäurebutylester, N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Butyl)-3-aminopropansäurebutylester, N-(2-Ethylhexoyl)-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäurebutylester, N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Dodecyl)-3-aminopropan-säurebutylester, N-Acetyl-N-(Butyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester, N-Acetyl-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester, N-Acetyl-N-(Dodecyl)-3-aminopropansäure-2-ethyl-

30

35

hexylester, N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Butyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester, N-(2-Ethylhexoyl)-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester, N-(2-Ethylhexoyl)-N-Dodecyl)-3-aminopropan-säure-2-ethylhexylester, wobei es sich bei der Verbindung nach Formel I insbesondere bevorzugt um N-Acetyl-N-(2-Ethylhexyl)-3-aminopropansäureethylester handelt.

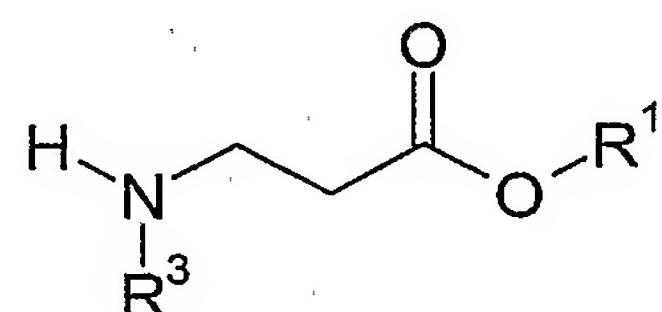
5           9. Verbindung nach Formel I



10           wobei  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus

- geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkylgruppen,
  - geradkettigen oder verzweigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkenylgruppen,
  - geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Hydroxyalkylgruppen,  
wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, und/oder
  - C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkylgruppen und/oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>- Cycloalkenylgruppen, wobei die Ringe jeweils auch durch -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- Gruppen mit n = 1 bis 3 überbrückt sein können,  
mit der Maßgabe, dass entweder  $\text{R}^1$  für 2-Ethyl-hexyl steht  
oder  $\text{R}^2$  für 1-Ethyl-pentyl und  $\text{R}^3$  für n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Decyl  
oder n-Dodecyl stehen  
oder  $\text{R}^2$  für Methyl steht und  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^3$  verschieden sind  
oder es sich bei der Verbindung nach Formel I um N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Butyl)-3-aminopropansäurebutylester handelt.
- 15           25           30           10. Verbindung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass  $\text{R}^1$  vorzugsweise steht für 2-Ethyl-hexyl und/oder  $\text{R}^3$  vorzugsweise steht für n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Decyl oder n-Dodecyl.

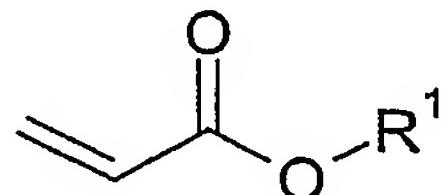
11. Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach Formel I ausgewählt ist aus den Verbindungen N-(2-Ethylhexoyl)-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäureethylester, N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Dodecyl)-3-aminopropansäureethylester, N-Acetyl-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäurebutylester, N-Acetyl-N-(Dodecyl)-3-aminopropansäurebutylester, N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Butyl)-3-aminopropan-säurebutylester, N-(2-Ethylhexoyl)-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäurebutylester, N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Dodecyl)-3-aminopropan-säurebutylester, N-Acetyl-N-(Butyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester, N-Acetyl-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester, N-Acetyl-N-(Dodecyl)-3-aminopropan-säure-2-ethylhexylester, N-(2-Ethylhexoyl)-N-(Butyl)-3-aminopropan-säure-2-ethylhexylester, N-(2-Ethylhexoyl)-N-(2-ethylhexyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester, N-(2-Ethylhexoyl)-N-Dodecyl)-3-aminopropansäure-2-ethylhexylester.
12. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach Formel I gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel II



II

mit einem Säurederivat  $\text{R}^2-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$  umgesetzt wird, wobei X steht für  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^4$  oder  $-\text{OR}^4$ , wobei  $-\text{R}^4$  steht für eine geradkettige oder verzweigte  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{24}$ -Alkylgruppe, die vorzugsweise identisch ist mit  $\text{R}^2$ .

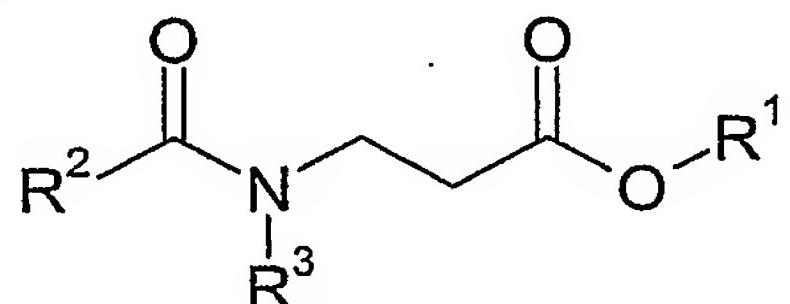
13. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach Formel I gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel II erhalten wird durch Umsetzung einer Verbindung der Formel III



III

mit einem Amin  $R^3\text{-NH}_2$  umgesetzt wird.

- 5        14. Zubereitung enthaltend mindestens ein Formulierungshilfsmittel nach Formel I



I

wobei  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus

- 10      - geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkylgruppen,  
       - geradkettigen oder verzweigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkenylgruppen,  
       - geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Hydroxyalkylgruppen,  
       wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann,  
       und/oder  
       - C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkylgruppen und/oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkenylgruppen, wobei die Ringe jeweils auch durch -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- Gruppen mit n = 1 bis 3 überbrückt sein können,  
       und mindestens eine Aktivsubstanz, deren Verarbeitung und/oder Anwendung durch das Formulierungshilfsmittel erleichtert wird, wobei 3-(Acetyl-butyl-amino)-propionsäure-ethylester von den Verbindungen gemäß Formel I ausgenommen ist.

- 15      15. Zubereitung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der mindestens einen Aktivsubstanz um mindestens ein Repellent handelt, vorzugsweise ausgewählt aus N,N-Diethyl-3-methylbenzamid, 3-(Acetyl-butyl-amino)-propionsäure Ethylester, Dimethylphthalat, Butopyronoxyl, 2,3,4,5-bis-(2-Butylen)-tetrahydro-2-furaldehyd, N,N-Caprylsäurediethylamid, N,N-Diethylbenzamid, o-Chlor-N,N-diethylbenzamid, Dimethylcarbat, Di-n-propylisocinchoronat, 2-Ethylhexan-1,3-diol, N-Octyl-bi-

5

10

15

20

30

35

cyclohepetendiecarboximid, Piperonyl-butoxid, 1-(2-Methylpropoxycarbonyl)-2-(hydroxyethyl)-piperidin oder Mischungen davon, wobei mindestens ein Repellent insbesondere bevorzugt ausgewählt ist aus N,N-Diethyl-3-methylbenzamid, 3-(Acetyl-butyl-amino)-propionsäure-ethylester 1-(2-Methylpropoxycarbonyl)-2-(hydroxyethyl)-piperidin oder Mischungen davon.

16. Zubereitung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der mindestens einen Aktivsubstanz um einen unlöslichen oder schlecht löslichen Aktivstoff ausgewählt aus der Gruppe der organischen UV-Filter, Flavon-Derivate, Chromon-Derivate, Aryloxime oder Parabene handelt.
  17. Zubereitung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche enthaltend zumindest eine Verbindung der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitungen eine oder mehrere Verbindungen der Formel I in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% enthält.
  18. Zubereitung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche zum Schutz von Körperzellen gegen oxidativen Stress, insbesondere zur Verringerung der Hautalterung, dadurch gekennzeichnet, dass sie vorzugsweise ein oder mehrere weitere Antioxidantien und/oder Vitamine, vorzugsweise ausgewählt aus Vitamin-A-Palmitat, Vitamin C und dessen Derivaten, DL- $\alpha$ -Tocopherol, Tocopherol-E-Acetat, Nicotinsäure, Pantothenensäure und Biotin, enthält.
  19. Zubereitung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zubereitung neben der mindestens einen Verbindung nach Formel I einen oder mehrere UV-Filter enthält, die vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe, die 3-(4'-Methylbenzyliden)-dl-kampfer, 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-Isopropyldibenzoylmethan, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, Methoxyzimtsäureoctylester, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat, 4-(Dimethylamino)benzoësäure2-ethylhexylester, 2-Cyano-3,3-di-

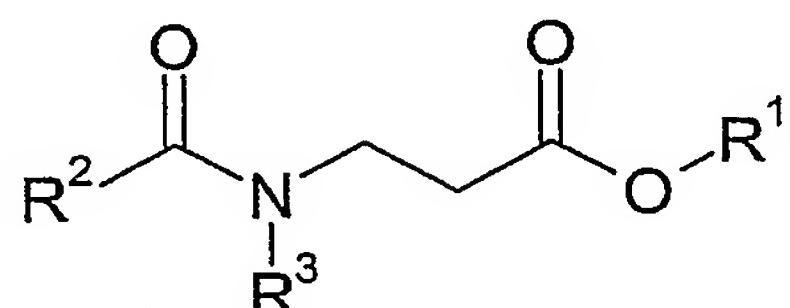
phenylacrylsäure-2-ethylhexylester, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfon-säure sowie ihre Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze enthält.

20. Verfahren zur Herstellung einer Zubereitung dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel I mit Resten gemäß Anspruch 1 mit einem kosmetisch oder dermatologisch geeignetem Träger vermischt wird.
  21. Verwendung einer Verbindung der Formel I, wobei die Variablen die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweisen, zur Herstellung einer Zubereitung geeignet zur topischen Anwendung.

## Zusammenfassung

### Formulierungshilfsmittel

5 Die Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen der Formel I



wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus

- 10
- geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkylgruppen,
  - geradkettigen oder verzweigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkenylgruppen,
  - geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Hydroxyalkylgruppen,  
wobei die Hydroxygruppe an ein primäres oder sekundäres Kohlenstoffatom der Kette gebunden sein kann und weiter die Alkylkette auch durch Sauerstoff unterbrochen sein kann,  
und/oder
  - C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkylgruppen und/oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Cycloalkenylgruppen, wobei die Ringe jeweils auch durch -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- Gruppen mit n = 1 bis 3 überbrückt sein können

15 als Formulierungshilfsmittel zur Herstellung kosmetischer oder dermatologischer Zubereitungen, entsprechende neue Verbindungen und deren Herstellung.